

N° D'ORDRE : 599

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis VIEL

EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE : SPECTRE D'ENERGIE DES ELECTRONS AUGER CARACTERISTIQUES DE LA CIBLE



Soutenue le 19 Avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. Ch. FERT	Président
G. COUCHET	} Examinateurs
J.F HENNEQUIN	
F. PRADAL	
Mme. N. BENAZETH	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE : 599

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis VIEL

EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE : SPECTRE D'ENERGIE DES ELECTRONS AUGER CARACTERISTIQUES DE LA CIBLE



Soutenue le 19 Avril 1974 devant la Commission d'Examen

MM. Ch. FERT	Président
G. COUCHET	} Examineurs
J.F HENNEQUIN	
F. PRADAL	
Mme. N. BENAZETH	

THÈSE

PRÉSENTÉE

À L'UNIVERSITÉ POUR L'ÉTUDE DE LA LANGUE

FRANÇAISE

LE CHAIR DE POÉSIE DE LA LANGUE FRANÇAISE

PAR

LOUIS VIEL

ÉMISSION ÉLECTRONIQUE SECONDAIRE SOUS

DOMAINEMENT IONIQUE : SPÉCIFIQUE D'ÉNERGIE

DES ÉLECTRONS AVEC CARACTÉRISTIQUES DE LA CIBLE



UNIVERSITY OF LEIDEN LIBRARY

UNIV. OF LEIDEN

LIBRARY

UNIV. OF LEIDEN

LIBRARY

UNIV. OF LEIDEN

LIBRARY

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TABLEAU DU PERSONNEL SCIENCES

DIRECTION DE L'UNIVERSITE

M. LARENG Président
M. MATHIS 1er Vice-Président
M. MARTIN 2ème Vice-Président

U.E.R. SCIENTIFIQUES

HONORARIAT

M. BEDOS Professeur honoraire
M. BLAIZOT Doyen honoraire
M. CAPDECOMME Doyen honoraire, Recteur honoraire correspondant de l'Institut
M. DIEHL Professeur honoraire
M. DUPOUY Membre de l'Institut, Doyen honoraire, Directeur Général honoraire du C.N.R.S., Professeur honoraire.
M. DURAND Emile Doyen honoraire
M. ESCANDE Professeur honoraire, Membre de l'Institut
M. GAUSSEN Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. JACQUES Professeur honoraire
M. MASDUPUY Professeur honoraire
M. MATHIS Doyen honoraire
M. MIGNONAC Professeur honoraire
M. MORQUER Professeur honoraire, Correspondant de l'Institut
M. SECONDAT Professeur honoraire
M. TESSIE-SOLIER Professeur honoraire
M. VANDEL Professeur honoraire, Membre de l'Institut

PROFESSEURS

M. CASTERAS Géologie, Correspondant de l'Institut
M. CAPDECOMME Minéralogie, Correspondant de l'Institut
M. NOUVEL Biologie générale
M. GALLAIS Chimie, Membre de l'Institut
M. DURAND Emile Physique
M. FERT Physique
M. LESBRE Chimie organique
M. BRUNEL Physiologie végétale
M. HURON Mathématiques appliquées
M. MARGULIS Pédologie
M. TRICHE Chimie Analytique et Spectrographie
M. LEDOUX Zoologie appliquée
M. RIVALS Agriculture
M. PERRIER Physique
M. MATHIS Chimie
M. ORLIAC Géochimie et Minéralogie
M. LAFOURCADE Physique
M. ANGELIER Ecologie
Mlle DE FERRE Botanique
M. FARRAN Minéralogie et Géotechnique
M. LAUDET Physique Théorique et Calcul Numérique
M. SERFATY Biologie Animale
M. LAGASSE Electrotechnique
M. BLANC Physique Nucléaire
M. LEREDDE Botanique
M. LELUBRE Géologie
M. TROCHAIN Botanique
M. LALAGUE Mathématiques générales
M. BOUIGUE Astronomie
M. COUCHET Physique
M. LASCOMBES Botanique
M. ASSELINEAU Chimie Biologique
M. MAURET Chimie systématique
M. AGID Physiologie
M. MONTANT Cryptogamie
M. GAUTIER Physique
M. CRUMEYROLLE Mathématiques
M. GOUFINARD Géologie
M. PULOU Minéralogie
M. CAMBOU Physique spatiale
M. MIQUEL Chimie
M. LACOSTE Electrotechnique
M. THIBAUT Mécanique Rationnelle et Appliquée
M. MASCART Mathématiques

M. MEDIONI Psychophysiologie
M. RAYNAUD Pierre Physiologie animale
M. ZALTA Chimie Biologique
M. SEVELY Electrotechnique
M. POMMIEZ Mathématiques
M. REY Paul Biologie végétale
M. COULOMB Physique
M. TRINQUIER Physique
M. MARONI Chimie
M. BEETSCHEN Biologie générale
M. DERACHE Physiologie animale
M. SATGE Chimie organique
M. LATTES Chimie
M. VEDRENNE Géophysique
M. DURAND-DELGA Géologie
M. CARRARA Physique
M. JEANNIN Chimie Minérale
M. MAHENC Chimie
M. MIROUZE Géologie
M. BITSCH Zoologie

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ANDERSON Physique Spatiale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PICCA Physique
M. MERIC Mathématiques appliquées
Mme LECAL Zoologie
M. PILOD Physique
M. LARROQUE Physique
M. BARRANS Chimie
Mlle LAPEYRE Mathématiques - Informatique
M. BERTRAND Chimie
M. DESQ Mathématiques
M. ROCARD Electronique
M. CEGEILH Physique
M. POILBLANC Chimie
M. TOUZE Physiologie végétale
M. FRASNAY Mathématiques
M. CASSAGNAU Zoologie
M. GUERIN Mathématiques
M. PESCIA Physique
M. SOUQUET Géologie
M. SCHNEIDER Biologie cellulaire
M. SICARD Biologie génétique
M. de LOTH Chimie physique
M. MARTIN J.C. Génie Electrique
M. SAPORTE Physique
M. PERENNOU Informatique
M. THENOZ Génie civil
M. REY Gérard Electronique, Electrotechnique, Automatique
M. CAUSSINUS Mathématiques Appliquées
M. DURAND Ph. Physique
M. CASTAN Informatique
M. REME Mesures Physiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. FONTAN Physique nucléaire
M. BAUDRAS Chimie biologique
M. ATTEIA Mathématiques
M. CALVET Mécanique des fluides
M. PAGANI Physique
M. CUPPENS Mathématiques
Mlle BARBANCE Mathématiques
M. VERDIER Physique
M. GILLY Génie mécanique
M. BEAUFILS Informatique

M. COTTU Génie mécanique
M. ROUTIE Génie chimique
M. MARAL Physique
M. BERTHELEMY Zoologie
M. HURAUX Physique
M. LEGRAND Génie civil
M. ABATUT Electronique, Electrotechnique, automatique
M. SOTIROPOULOS Chimie organique
Mme GERVAIS Chimie inorganique
M. BONEL Chimie
M. MAUSS Mécanique
M. TERJANIAN Mathématiques
M. BANCEL Mathématiques
M. JOSSERAND Mesures Physiques
M. BETOURNE Informatique
M. CAMPAN Psychophysiologie
M. CLERC Mécanique
M. GRIFONE Mathématiques
M. ETTINGER Mathématiques
M. LETAC Mathématiques
M. BONNET Louis Biologie
M. LOUARN Génétique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. BACCAR Chimie Organique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. PRADINES Mathématiques
M. NGUYEN THANH VAN Mathématiques
M. GALINIER Michel Informatique

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. NOUGARO Hydraulique Générale et appliquée
M. GARDY Génie chimique
M. BIREBENT Electronique appliquée
M. VOIGT Chimie minérale
M. MONTEL Chimie physique et electrochimie
M. THIRRIOT Hydrodynamique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GRUAT Mécanique des fluides (hydraulique)
M. BUGAREL Génie chimique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. HAMANT Botanique
Mlle BERDUCOU Physiologie végétale
M. DAT Mécanique des fluides
M. FALLOT Biologie végétale (Viticulture et arboriculture)
M. TRUCHASSON Mécanique

M. HOFFMANN Electronique
M. ENJALBERT Chimie
M. MARTY Physique industrielle
M. LEFEUVRE Electronique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. ANGELINO Génie chimique
M. DABOSI E.N.S.C.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M. MATHIEU Chimie analytique
M. TRANNOY Physique (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. CASTAGNETTO Mathématiques (E.N.S.E.E.I.H.T.)
M. GILOT Génie chimique (Institut du Génie chimique)
M. CALMON Techniques agricoles
M. MATHEAU Electronique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. NOAILLES Informatique

INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE TOULOUSE

PROFESSEURS

M. ROQUES Chimie industrielle
M. GRATELOUP Génie électrique
M. MASO Génie civil
M. MIRA Génie électrique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. COLLETTE Physique
M. FAGET Physique
M. DURAND Gilbert Chimie
M. SCHUTTLER Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. LETURCO Génie électrique
M. SIRIEYS Génie Civil
M. BROUSSEAU Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. LACAZE Mathématiques

ADMINISTRATION

M. PRINEAU Secrétaire Général de l'Université Paul Sabatier

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides, Associé au C.N.R.S., de l'Université Paul Sabatier, dans le groupe de bombardement ionique.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Ch. FERT, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail de recherche.

Messieurs COUCHET, Professeur, F. PRADAL, Directeur de Recherches au C.N.R.S., Mme N. BENAZETH, Maître de Recherches au C.N.R.S. ont bien voulu accepter de faire partie du jury ; je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur J.F. HENNEQUIN, Professeur à l'Université de Paris-Sud, d'accepter de participer au Jury.

Je voudrais remercier tout particulièrement tous les chercheurs du groupe pour leur collaboration fructueuse et constante.

Je suis très reconnaissant à tous ceux qui, techniciens, secrétaires, chercheurs, m'ont apporté une aide efficace dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I

EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE ET EMISSION AUGER

I.1. THEORIES DE L'EMISSION ELECTRONIQUE ----- SECONDAIRE	3
I.1.1.- <u>DIFFERENTS MECANISMES D'EMISSION ELECTRONIQUE</u>	3
I.1.2.- <u>THEORIES DE L'EMISSION CINETIQUE</u>	5
I.2.- <u>EFFET AUGER</u>	7
I.2.1.- <u>CAS DE L'ATOME LIBRE</u>	7
I.2.2.- <u>EFFET AUGER DANS LE SOLIDE</u>	9
I.2.3.- <u>DENSITE D'ETATS DES BANDES DU SOLIDE</u>	14
I.2.4.- <u>COUPLAGES ELECTRONIQUES</u>	18
I.3.- <u>RENDEMENT AUGER</u>	21
I.3.1.- <u>CREATION D'UN TROU DANS UN NIVEAU LIE. DIAGRAMMES DE CORRELATION</u>	21
I.3.2.- <u>TAUX DE FLUORESCENCE</u>	27
I.3.3.- <u>PROFONDEUR D'EMISSION DES ELECTRONS AUGER</u>	29

Chapitre II

MESURE DE L'ENERGIE DES ELECTRONS SECONDAIRES EMIS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE

II.1.- PRINCIPE DE LA MESURE.....	33
II.1.1.- <u>LE CONTRE CHAMP</u>	33
II.1.2.- <u>ANALYSE DES DIFFERENTS COURANTS DANS LA</u> <u>CHAMBRE DE MESURE</u>	35
II.1.3.- <u>CHARGE D'ESPACE</u>	38
II.1.4.- <u>DERIVATION ELECTRONIQUE</u>	39
II.2.- MONTAGE EXPERIMENTAL.....	41
II.2.1.- <u>ELEMENTS DE LA CHAMBRE DE MESURE</u>	41
II.2.2.- <u>CIRCUITS ELECTRONIQUES</u>	44
II.2.3.- <u>CARACTERISTIQUES DU MONTAGE</u>	46
a) <u>Homogénéité de l'analyse en fonction de l'énergie</u>	46
b) <u>Pouvoir de résolution</u>	47
c) <u>Remarque</u>	49

Chapitre III

SPECTRE D'ENERGIE DES ELECTRONS AUGER DES ELEMENTS LEGERS - INTERPRETATION

III.1.- <u>ELECTRONS D'ENERGIE CARACTERISTIQUE</u> <u>ELECTRONS AUGER</u>	52
III.1.1.- <u>RESULTATS CONCERNANT LE BERYLLIUM</u>	53

III.1.2.- <u>SPECTRES DES ELEMENTS DE LA TROISIEME LIGNE</u>	56
A - SPECTRE AUGER DU MAGNESIUM.....	57
B - SPECTRE AUGER DE L'ALUMINIUM.....	61
C - SPECTRE AUGER DU SILICIUM.....	68
D - COMPARAISONS DES STRUCTURES AUGER OBTENUES PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE ET PAR BOMBARDEMENT IONIQUE.....	71
E - SPECTRES AUGER EN PRESENCE D'OXYGENE.....	73
F - PIC SATELLITE AUTOUR DE 10 eV.....	76
G - SATELLITE HAUTE ENERGIE.....	78
III.1.3. - <u>EMISSION AUGER DES ELEMENTS DE TRANSITION ET DU CUIVRE</u>	81
A - ELEMENTS DE TRANSITION (1 ^{ère} Série).....	81
B - SPECTRES DU CUIVRE ET DU GERMANIUM.....	85
III.1.4.- <u>SPECTRES AUGER DES COMPOSES ET ALLIAGES</u>	89
A - COMPOSES BINAIRES.....	89
B - ALLIAGES.....	96
III.1.5.- <u>SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS CONCERNANT L'ENERGIE DES ELECTRONS AUGER DE QUELQUES ELEMENTS</u>	103
III.1.6.- <u>DIAGRAMMES DE CORRELATION ET EMISSION AUGER SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE</u>	105
III.2.- <u>PERTES D'ENERGIE CARACTERISTIQUES</u>	111
III.2.1.- <u>PERTES PAR EXCITATION D'UNE COUCHE INTERNE OU D'UNE ORBITALE MOLECULAIRE DE SURFACE</u>	112
III.2.2.- <u>PERTES SUBIES PAR LES ELECTRONS AUGER EMIS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE</u>	113
III.3. - <u>SCHEMA DES ENERGIES ELECTRONIQUES</u>	116
CONCLUSION.....	119
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	121

I N T R O D U C T I O N

La plupart des études expérimentales relatives à l'émission électronique secondaire sous bombardement d'ions, a principalement concerné la détermination des rendements électroniques secondaires et leur variation, en fonction de divers paramètres : nature et énergie des ions, nature et température de l'échantillon. Les mesures effectuées au cours de ces dernières années sur des cibles monocristallines ont mis en évidence le rôle du réseau cristallin (FAGOT 1966, COLOMBIE 1969) et montré l'importance des collisions entre l'ion incident et les atomes des premières couches.

L'étude des distributions énergétiques et spatiales des électrons secondaires permettra de mieux connaître les différents mécanismes entrant en jeu lors de l'interaction ion - solide.

La plus grande partie de ces électrons étant émise avec une énergie inférieure à 20 eV, les études de distribution d'énergie ont essentiellement concerné cette région du spectre d'énergie. Des structures à plus haute énergie ont pu être mises en évidence sur les spectres, à l'aide de dispositifs expérimentaux plus perfectionnés. Les seuls travaux ayant été publiés dans ce domaine ont montré la présence d'électrons correspondant à une transition Auger faisant intervenir un trou dans un niveau profond de l'ion (SNOEK, 1965) ou de la cible (HENNEQUIN, 1967). Cet auteur a mis en évidence l'existence d'électrons Auger caractéristiques de la cible à partir de quelques éléments légers (Be, Mg, Al, Si) bombardés par des ions de gaz rare de 10 keV d'énergie.

Le montage expérimental que nous avons réalisé et mis au point, nous a permis d'obtenir le spectre complet des électrons secondaires émis par des cibles de nature différente soumises à un bombardement d'ions argon de 60 keV. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux électrons d'énergie caractéristique (électrons Auger) pour lesquels nous avons pu obtenir des spectres d'énergie détaillés. Ils comportent un pic Auger intense et fin (2eV à mi-hauteur), des pics de pertes subies par ces électrons et des pics satellites. Nous proposons un modèle permettant d'interpréter l'ensemble de ces résultats.

Le processus de création de trous sur un niveau lié, à l'origine de l'émission Auger, est essentiellement différent pour une interaction électron - atome et dans le cas d'une interaction ion - atome où le trou est formé par une promotion électronique d'orbitale à orbitale, selon le modèle de Fano et Lichten.

Dans ce mémoire, nous rappelons, dans le premier chapitre, les théories concernant l'émission électronique secondaire sous bombardement d'ions. Nous étudions, également, l'effet Auger et quelques caractéristiques du solide liées à ce processus de transition. Le montage expérimental est décrit dans le deuxième chapitre. Enfin, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'émission Auger de cibles d'éléments légers, soumises à un bombardement d'ions argon de 60 keV et proposons un modèle d'interprétation.

I

EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE ET EMISSION AUGER

Dans ce chapitre, nous allons rappeler brièvement les théories proposées pour interpréter l'émission électronique secondaire sous bombardement ionique.

Une partie de l'émission est due à un processus Auger. Nous décrirons ce processus qui implique, d'une part la création d'un trou dans un niveau profond de l'atome-cible, et, d'autre part, la mise en jeu au cours de la transition, de deux électrons de faible énergie de liaison. Nous étudierons le mécanisme de formation du trou sous l'impact de l'ion incident et rappellerons quelques considérations concernant la paire d'électrons de faible énergie intervenant dans la transition.

I . 1 . - THEORIES DE L'EMISSION ELECTRONIQUE SECONDAIRE

I . 1 . 1 . - DIFFERENTS MECANISMES D'EMISSION ELECTRONIQUE

Suivant l'énergie de l'ion incident, on distingue deux mécanismes différents d'émission électronique : l'émission potentielle et l'émission cinétique. Pour des énergies ioniques faibles, l'émission électronique se fait aux dépens de l'énergie potentielle de l'ion ; au-delà d'une énergie seuil, l'émission d'électrons **est liée** à l'énergie cinétique de la particule incidente. La variation du coefficient d'émission électronique secondaire γ , en fonction de l'énergie des ions incidents, fait apparaître deux zones nettement distinctes (Figure I-1) correspondant à ces deux mécanismes d'émission.

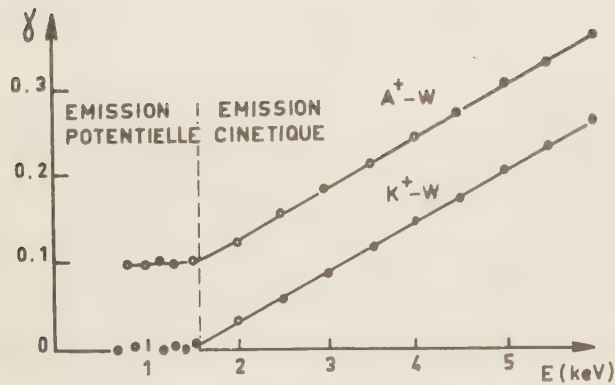
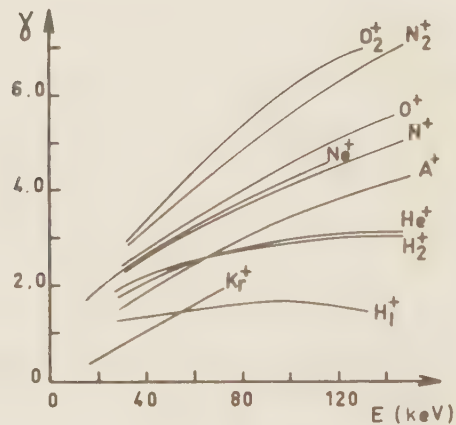


Figure I-1

Variations de γ en fonction de l'énergie des ions incidents (MEDVED, 1965).

Figure I-2

Variation du coefficient d'émission cinétique en fonction de l'énergie et de la nature de l'ion incident (MEDVED, 1965).



Le palier observé pour les faibles énergies (inférieure à 1000 eV) correspond au domaine de l'émission potentielle ; pour des énergies supérieures à ce seuil, l'émission cinétique est responsable de la croissance rapide de γ (Figure I-2). Ce processus d'émission devient rapidement prépondérant lorsque l'énergie de la particule incidente augmente.

L'émission potentielle a été plus particulièrement étudiée par HAGSTRUM (1954). Dans ce processus d'émission, l'ion incident est neutralisé, près de la surface, par un électron de la bande de conduction du métal-cible traversant la barrière de potentiel par effet tunnel. L'énergie libérée permet l'éjection d'un électron de la même bande.

Ce type d'émission est fonction du potentiel d'ionisation E_i de la particule incidente et n'est possible que si la combinaison ion-cible est telle que :

$$E_i > 2 \phi$$

où ϕ est le travail de sortie du métal-cible.

Dans le domaine d'énergie que nous avons étudié, nous verrons que seul le processus d'émission cinétique doit être pris en considération.

I. 1. 2.- THEORIES DE L'EMISSION CINETIQUE

Dans ce type d'émission, l'énergie cinétique de l'ion incident est transmise aux électrons de la cible, au cours de collisions inélastiques. De nombreux travaux théoriques ont été publiés proposant divers mécanismes pour interpréter cette émission secondaire, mais aucun d'eux ne rend parfaitement compte du phénomène.

Nous allons citer les principales théories proposées, en insistant sur la théorie qui nous paraît, à l'heure actuelle, rendre le mieux compte des résultats expérimentaux.

- Théorie de Kapitza

Lors de l'impact avec la particule incidente, il y a création sur la cible, d'une zone microscopique (de l'ordre de quelques mailles) de haute température. KAPITZA (1923) propose que les électrons secondaires acquièrent leur énergie à partir de ces zones de température élevée. Les données expérimentales ne confirment pas cette hypothèse puisque on n'enregistre aucune relation entre l'émission électronique secondaire et les constantes thermiques des cibles métalliques (conductivité thermique ou capacité calorifique).

- Emission d'électrons de l'ion incident

FRENKEL (1941) suppose que les électrons émis ont été arrachés à l'ion incident au cours de la collision avec les atomes de la cible. Ce processus conduit à des coefficients γ très faibles et ne peut être responsable que d'une faible partie de l'émission. Dans les distributions d'énergie des électrons secondaires émis à partir de cibles métalliques bombardées par des ions de gaz rares (10 keV), SNOEK (1965), HENNEQUIN (1973) ont mis en évidence des électrons Auger caractéristiques de l'ion incident.

- Emission d'électrons libres de la cible

On obtient également des coefficients d'émission électronique faibles si l'on attribue l'origine des électrons à une collision directe entre les ions incidents et les électrons libres de la cible. La théorie "radiative" de IZMAILOV (1960) traite ce problème en supposant que l'émission est due à l'interaction entre les électrons libres et le champ électromagnétique créé par le freinage brutal de l'ion pénétrant dans le solide.

- Emission d'électrons liés de l'atome cible

Les théories qui actuellement présentent le meilleur accord avec les résultats expérimentaux, sont celles qui envisagent que les électrons émis soient des électrons liés de l'atome.

La théorie de STERNGLASS (1957), valable pour des particules incidentes de grande vitesse ($\sim 10^9$ cm/s), suppose que les électrons secondaires sont dus à l'excitation ou à l'ionisation des atomes cible au cours du choc avec la particule incidente (ion ou atome de recul). En tenant compte de la probabilité de sortie des électrons, cette théorie conduit à un coefficient d'émission indépendant de la nature du métal et proportionnel à $E^{-1/2}$ (E énergie des particules incidentes). Cette décroissance de $\gamma(E)$ aux énergies très élevées est observée expérimentalement.

Pour des énergies des particules incidentes beaucoup plus faibles ($1 \text{ keV} < E < 100 \text{ keV}$) PARILIS et KISHINEVSKII (1960) proposent, qu'à l'émission directe par ionisation de l'atome cible, s'ajoute une émission des électrons de la bande de conduction par un mécanisme de recombinaison Auger. Pour un tel mécanisme, le rendement est d'autant plus important que le niveau où se situe le trou est plus profond. En tenant compte de la probabilité d'émission $P(\epsilon)$ d'un électron lorsque le trou est créé, PARILIS et KISHINEVSKII proposent l'expression suivante pour le coefficient d'émission ion-électron secondaire :

$$\gamma = N \cdot \sigma(v) \cdot \lambda \cdot P(\epsilon)$$

où N est la densité atomique de la cible et $\sigma(v)$ la section efficace d'ionisation de la cible calculée en tenant compte du ralentissement de l'ion incident lors de sa pénétration dans le réseau, λ le libre parcours moyen de l'électron émis, $P(\epsilon) = 0,016 (\epsilon - 2\phi)$, ϵ énergie du niveau sur lequel se situe le trou (mesurée par rapport au vide) et ϕ le travail de sortie de la cible.

D'après cette théorie, la variation de γ est indépendante de la charge de l'ion. Ce résultat est vérifié expérimentalement.

Selon la profondeur à laquelle ces électrons ont été créés à l'intérieur du solide, leur transport vers la surface peut se faire sans collision ou avec collisions, celles-ci pouvant à leur tour créer d'autres électrons secondaires. Ce dernier processus en "cascade" (ARIFOV, 1969) tend à augmenter le nombre d'électrons secondaires de faible énergie.

La théorie de PARILIS rend compte de l'ensemble des résultats expérimentaux (influence de l'énergie de l'ion incident et de sa charge, distribution d'énergie) obtenus dans les études de l'émission électronique secondaire de cibles polycristallines bombardées par des ions de moyenne énergie.

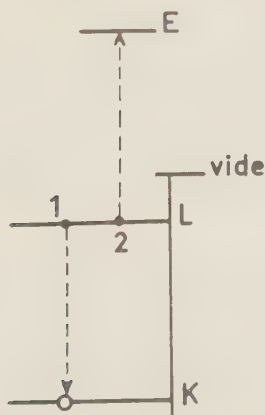
Des travaux plus récents réalisés à partir de cibles monocristallines ont montré expérimentalement une anisotropie importante du coefficient d'émission secondaire γ en fonction de la direction de pénétration des ions incidents. Une modification sensible de la théorie de PARILIS a permis à HARRISON (1965) et à MARTYNENKO (1966) de proposer des modèles tenant compte des paramètres cristallins de la cible et de la variation du pouvoir d'arrêt en fonction de la direction de canalisation des ions. Ces modèles sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur les monocristaux.

I. 2. - EFFET AUGER

I. 2. 1. - CAS DE L'ATOME LIBRE

- Processus

L'émission Auger est due à une recombinaison non radiative d'un trou créé dans un niveau profond. La figure I-3 schématise un tel processus. Lorsque



l'électron 1 vient combler le trou, l'énergie libérée sert à l'éjection dans le vide de l'électron 2. Le transfert d'énergie peut se faire : soit par l'intermédiaire d'un photon (processus d'absorption interne) soit par une interaction directe du type coulombien ; cette seconde hypothèse est plus généralement admise.

Figure I-3 - Emission Auger (KLL).

Au cours du processus Auger, l'atome passe d'un état initial i , où il comporte un trou sur un niveau lié, à un état final f , où l'un des électrons a effectué une transition vers un état plus fortement lié et où l'autre électron est éjecté vers un état E de continuum.

La probabilité de transition Auger par unité de temps est :

$$b = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \iint \psi_f^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right|^2 \rho(E)$$

ψ_i et ψ_f sont les fonctions d'onde des deux électrons dans l'état initial et final ;
 $\rho(E)$ est la densité des états finaux pour l'énergie E .

Les transitions du type Coster Krönig correspondent à un cas particulier

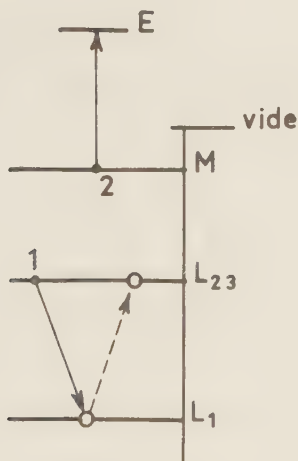


Figure I-4

Transition Coster - Krönig
 $(L_1 L_{23} M)$.

de l'effet Auger. Elles font intervenir deux sous-couches d'une même couche ; la figure I-4 donne l'exemple d'une transition Coster Krönig $L_1 L_{23} M$.

Ces transitions, se traduisent par un déplacement du trou d'une sous-couche, vers la sous-couche immédiatement supérieure de la même couche et ont pour conséquence d'augmenter la possibilité de transition avec le trou déplacé, aux dépens de transitions Auger directes. Dans l'exemple choisi, les transitions $L_1 M M$ seront moins probables, alors que les transitions avec L_{23} seront plus nombreuses.

On peut noter que les règles de sélection de spectroscopie X ne sont pas applicables à l'émission Auger, ce processus faisant intervenir simultanément deux électrons et non un photon et un électron comme c'est le cas pour l'émission de rayons X.

Rappelons que pour désigner les niveaux participant à l'effet Auger, trois lettres avec indices sont habituellement utilisées, selon la notation de la spectroscopie X:

- les lettres K, L, M, ... correspondent aux nombres quantiques principaux 1, 2, 3, ...

- les indices 1, 2, 3, ... accompagnant ces lettres désignent les sous-couches. Ainsi, la transition Auger correspondant à un trou initial K, sera notée $K M_{23} M_{23}$, si les deux électrons faiblement liés intervenant dans la transition sont situés sur le niveau M_{23} .

- Calcul de l'énergie des électrons Auger

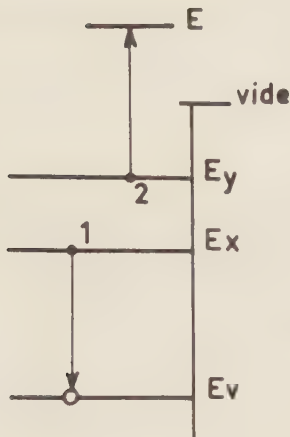


Figure I-5

Transition Auger E_{vxy} .

En première approximation l'énergie cinétique de l'électron Auger peut s'écrire :

$$E_{vxy}(Z) = E_v(Z) - E_x(Z) - E_y(Z) \quad (1)$$

E_v , E_x et E_y étant les énergies des niveaux impliqués dans la transition, (Figure I-5), et Z le n° atomique de l'élément.

L'application d'une telle relation ne tient pas compte du réarrangement des niveaux extérieurs après ionisation de la couche profonde. Pour tenir compte de ces déplacements de niveaux, certains auteurs ajoutent des termes correctifs à l'expression (1) permettant de calculer l'énergie des électrons Auger. Par

exemple, CHUNG (1970) utilise la relation suivante :

$$E_{vxy}(Z) = E_v(Z) - E_x(Z) - E_y(Z) - \Delta Z \left[E_x(Z+1) - E_x(Z) \right] - \Delta Z \left[E_y(Z+1) - E_y(Z) \right] \quad (2)$$

où ΔZ est un paramètre ajustable inférieur à l'unité.

Toutefois, les résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs ne semblent pas justifier l'emploi de termes correctifs dans le calcul de l'énergie des électrons Auger (JENKINS, 1972).

En conséquence, nous avons utilisé la relation non corrigée (1) pour calculer l'énergie des transitions Auger et interpréter nos résultats.

1. 2. 2. - EFFET AUGER DANS LE SOLIDE

La structure électronique du solide peut modifier le calcul de l'énergie des électrons éjectés dans le processus Auger.

- Effet Auger et bande du solide

Supposons que les deux électrons participant à l'effet Auger appartiennent à la bande du solide et que le trou soit créé dans un niveau profond E_v (Figure I-6). Ces deux électrons sont dans les états électroniques initiaux $\mathcal{E} + \Delta$ et $\mathcal{E} - \Delta$, où $\mathcal{E}$ est l'énergie moyenne de ces deux particules mesurée à partir du niveau de Fermi (E_F) et 2Δ l'énergie qui les séparent. Si $N_1(\mathcal{E} + \Delta)$ et $N_1(\mathcal{E} - \Delta)$ sont les densités d'états correspondant aux niveaux $(\mathcal{E} + \Delta)$ et $(\mathcal{E} - \Delta)$, la probabilité d'éjection d'un électron sera proportionnelle au produit des densités :

$$N_1(\mathcal{E} + \Delta) \cdot N_1(\mathcal{E} - \Delta) \quad (1)$$

Soit la fonction $U(\mathcal{E})$ le produit de la densité des états de la bande de valence $N(\mathcal{E})$, par la probabilité de transition $q(\mathcal{E})$ de ces états ; la probabilité totale d'exciter un électron sera donnée par l'intégrale :

$$F(\mathcal{E}) = \int_0^{\mathcal{E}} U(\mathcal{E} + \Delta) \cdot U(\mathcal{E} - \Delta) d\Delta \quad (2)$$

$F(\mathcal{E})$ est le produit de convolution de $U(\mathcal{E})$ que l'on note $U(\mathcal{E}) * U(\mathcal{E})$

Pour distinguer les densités de transition relatives à l'électron "descendant" et à l'électron "montant", le produit de convolution s'écrit sous la forme :

$$F(\mathcal{E}) = \int_0^{\mathcal{E}} U_1(\mathcal{E} + \Delta) \cdot U_2(\mathcal{E} - \Delta) d\Delta \quad (3)$$

avec $U_1(\mathcal{E} + \Delta) = q_1(\mathcal{E} + \Delta) \cdot N_1(\mathcal{E} + \Delta)$

et $U_2(\mathcal{E} - \Delta) = q_2(\mathcal{E} - \Delta) \cdot N_1(\mathcal{E} - \Delta)$

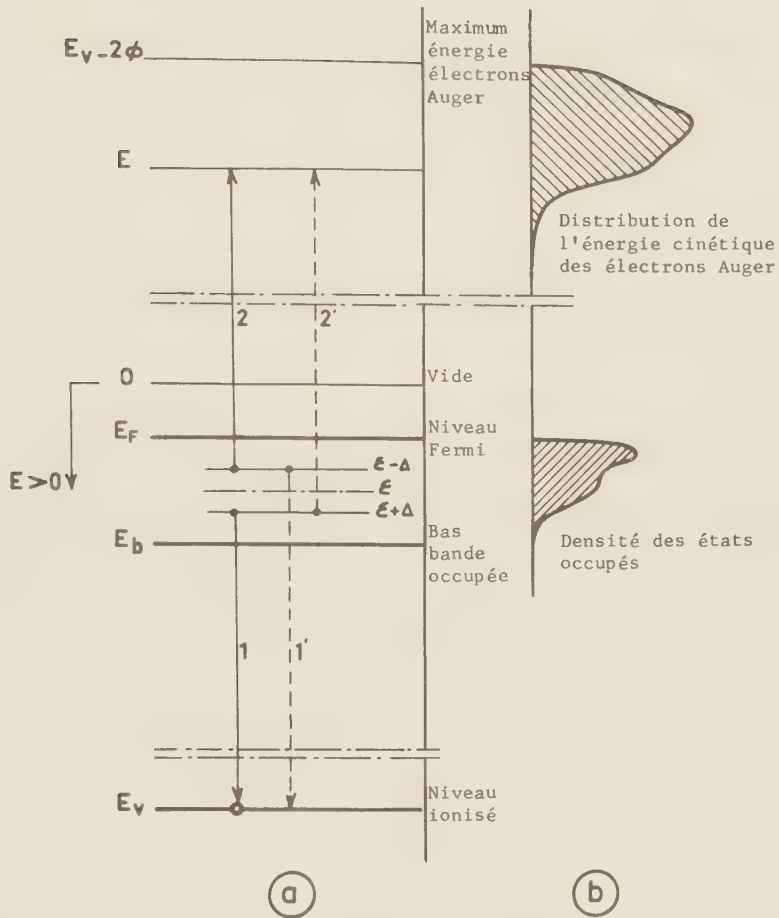


Figure I-6.- Emission Auger à partir d'un solide

a) Diagramme d'énergie des niveaux

b) Densité des états occupés et des électrons Auger correspondants.

En effet, la probabilité de transition est fonction de l'énergie, des caractères de symétrie et des états finaux de chaque électron ; donc, cette probabilité est différente pour l'électron 1 et pour l'électron 2.

Si l'on prend maintenant comme référence d'énergie le niveau du vide, l'énergie cinétique E de l'électron éjecté sera :

$$E = E_v - 2 (\varepsilon + \phi) \quad (4)$$

où E_v est l'énergie du niveau ionisé et ϕ le travail de sortie du solide. Cette relation reste valable quel que soit le couple de transitions envisagées : 1-2 ou 1'-2' (Figure I-6).

On obtiendra la distribution $F(E)$ à partir de $F(\varepsilon)$ en faisant un changement de variable d'énergie tenant compte de la relation de conservation d'énergie (4).

La distribution $N(E)$ des électrons à l'extérieur du solide dépend de la probabilité de sortie $P(E)$ d'un électron d'énergie E à travers la barrière de potentiel de surface (Figure I-7)

$$N(E) = F(E) \cdot P(E) \quad (5)$$

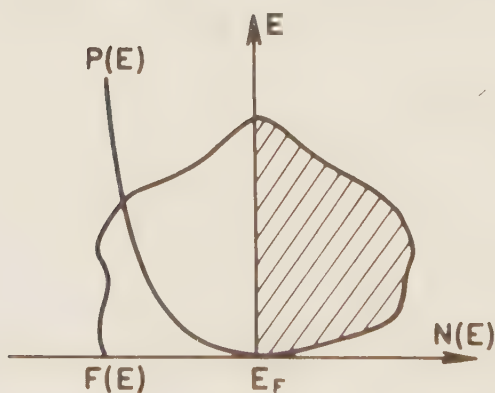


Figure I-7.- Distribution externe des électrons $N(E)$, en tenant compte de la probabilité de sortie.

- Probabilité de sortie P(E) des électrons

ARIFOV (1969) détermine une fonction de probabilité de sortie de la forme :

$$P(E) = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{E_0}{E} \right)^{1/2} \right] \quad (6)$$

où E_0 représente l'énergie du niveau de Fermi.

Pour $E < E_0$, $P(E) = 0$

Cette expression tient compte de l'énergie de l'électron à l'intérieur du métal, mais néglige toutes diffusions éventuelles de cette particule lors de son déplacement vers la surface.

- Spectres Auger

D'après ce qui précède, le spectre de distribution d'énergie des électrons Auger, aura une largeur à la base égale au double de la largeur de la bande occupée,* le maximum d'énergie étant égal à $E_v - 2\phi$ (Figure I-6b).

Pour tenir compte de la différence de potentiel de contact analyseur-cible, l'énergie des électrons Auger sera donnée par :

$$E_A = E - e(\phi + \mathcal{V}) \quad (7)$$

avec $\mathcal{V} = |\phi - \phi_1|$, ϕ et ϕ_1 étant les travaux de sortie respectifs de la cible et de l'analyseur.

Remarque

Un effet Auger par neutralisation de l'ion incident se produit lorsqu'on bombarde une cible avec des ions de très faible énergie (quelques eV). Dans ce cas, le trou initial intervenant dans la transition est celui de l'ion incident, étranger au solide. Lorsque cet ion approchant la surface se trouve à une distance critique faible (quelques Å) un électron du métal traverse par effet tunnel la barrière de potentiel de surface, et vient neutraliser l'ion avant que celui-ci ne touche la surface. L'énergie libérée sert à l'éjection d'un autre électron du métal (Figure I-8).

* Si la transition est du type Coster Krönig, la bande n'intervient qu'une seule fois et le spectre aura alors une largeur égale à celle de la bande.

Ce processus a été étudié par HAGSTRUM (1966) ; nous ne le développerons pas dans ce mémoire , car il ne concerne pas le domaine d'énergie que nous avons étudié.

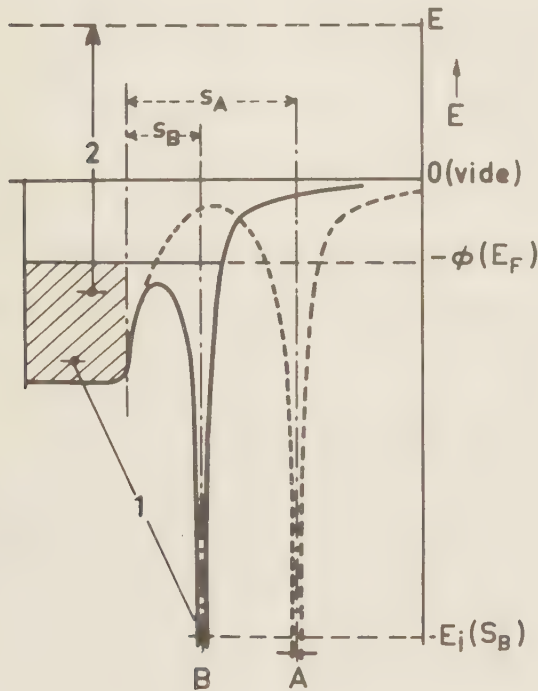


Figure I-8

Effet Auger par neutralisation d'ions

A et B matérialisent deux positions de l'ion qui approche le métal à des distances respectives S_A et S_B de la surface. E_i est l'énergie d'ionisation de l'ion incident.

I. 2. 3. - DENSITE D'ETATS DES BANDES DU SOLIDE

- Densité d'états d'un solide

Dans un solide, les électrons des couches électroniques externes des atomes se trouvent délocalisés et forment le gaz d'électrons libres ; ces électrons externes vont constituer une bande d'énergie occupée jusqu'au niveau de Fermi , tandis que les niveaux internes ne seront pratiquement pas perturbés par rapport à ceux de l'atome libre .

Le nombre d'états électroniques par unité de volume et d'énergie , dans un gaz d'électrons libres de Fermi est donné par :

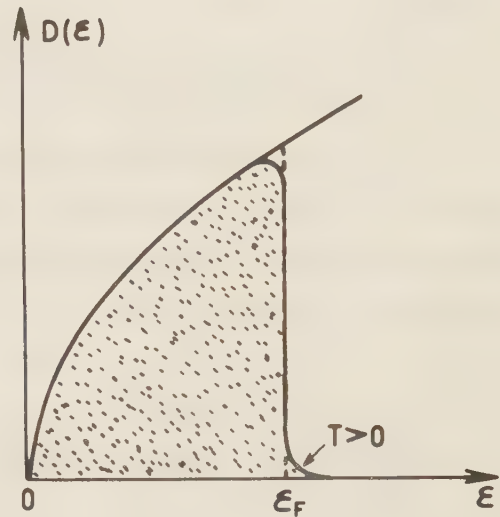
$$D(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2}$$

La figure I-9 représente la densité d'états théorique d'une particule unique en fonction de l'énergie.

Figure I-9.

Densité d'états théorique

La courbe pointillée limite les états remplis à la température $T = 0$ et l'aire grisée, représente les états pleins à la température T ($k_B T \ll \epsilon_F$).



Pour tenir compte de l'influence de la température, on fera le produit de la densité $D(\epsilon)$ par $F(\epsilon)$, la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

$$F(\epsilon) = 1 / \exp \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{k_B T} - 1 \right)$$

- Détermination de la densité d'états

Ce schéma simple n'est qu'une approximation. Diverses méthodes permettent de déterminer la densité d'états du solide : par calcul direct, par calcul à partir de résultats expérimentaux, ou directement par des méthodes expérimentales appropriées.

La densité d'états peut s'obtenir à partir de la structure de bande théorique, mais les calculs sont difficiles et les méthodes peu sûres.

Les techniques expérimentales les plus adaptées à la détermination des densités d'états sont celles mettant en jeu, au cours du processus de collision, une seule particule appartenant au solide. Les premiers résultats ont été obtenus par spectroscopie X ; mais, dans ce cas, l'excitation électronique peut transformer par-

tiellement l'aspect physico-chimique de la surface. En fluorescence X, la pénétration plus importante du rayonnement excitateur, rend les effets de surface négligeables. On utilisera des rayons X mous pour limiter l'élargissement expérimental lié à la dispersion en énergie de la source excitatrice. Cependant, les règles de sélection de l'émission X sur les nombres quantiques, limitent les résultats expérimentaux à des contributions partielles correspondant à des symétries déterminées.

Cet inconvénient ne se rencontre pas en photo-émission. L'énergie cinétique $h\nu$ du photon incident sert à l'éjection d'un électron de la bande (Figure I-10) ; le spectre d'énergie des électrons éjectés reproduit la densité des états occupés de la bande du solide à partir du niveau de Fermi.

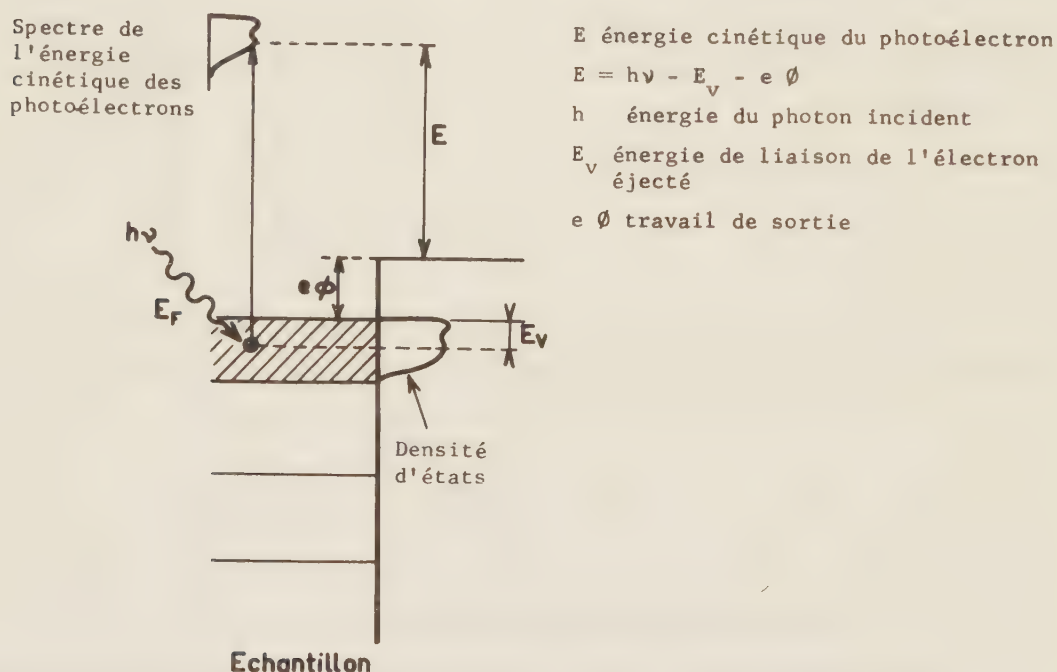


Figure I-10

Densité d'états par photo-émission.

L'analyse des résultats devra tenir compte des diffusions éventuelles, avec le réseau, des photo-électrons éjectés. Cette méthode est très utilisée car elle ne perturbe pas la surface, permet l'accès direct aux densités d'états en volume et est sensible aux molécules et atomes adsorbés.

Des méthodes de déconvolution conduisent à la détermination des densités d'états, à partir des spectres Auger expérimentaux (HAGSTRUM, 1966 ; AMELIO, 1970 et MULARIE, 1971).

- Modification éventuelle de la densité d'états

La densité d'états d'un solide est modifiée lorsque le réseau cristallin est perturbé par la présence d'atomes étrangers à l'intérieur du réseau ou déposés sur la surface. La densité d'états est également modifiée au voisinage de la surface, par la discontinuité du réseau.

L'effet des atomes adsorbés a été montré par les expériences de HAGSTRUM (1969). Ces expériences consistent à étudier par une méthode de neutralisation d'ions l'adsorption d'éléments de la 6ème colonne du tableau de la classification périodique (O, S, Se) sur des monocristaux de nickel (100). Un traitement mathématique approprié lui permet à partir des spectres Auger obtenus, de donner la densité de transition (ou densité d'états si l'on suppose la probabilité de transition monotone). La densité d'états du métal est modifiée par l'adsorption d'atomes d'oxygène : elle présente un pic supplémentaire par rapport à la densité d'états du nickel propre (Figure I-11). Pour interpréter ce résultat, HAGSTRUM adapte le concept de niveaux liés virtuels, introduit par FRIEDEL (1956). D'après cet auteur, la présence d'atomes étrangers (éléments de transition) au sein d'un solide (Al ou Cu) se manifeste par une interaction (résonance) entre les électrons 3d de ces atomes et les électrons de conduction du métal, provoquant un déplacement et un élargissement du niveau 3d. Ce nouvel état d'énergie est appelé niveau lié virtuel.

Les expériences d'HAGSTRUM ont permis la détermination directe du déplacement et de l'élargissement des niveaux extérieurs des impuretés adsorbées. Dans le cas de l'oxygène, l'orbitale 2p est déplacée de 3 eV vers le niveau du vide. Ce niveau virtuel se traduit, sur la densité de transition, par un pic ayant une largeur à la base de 4 eV.

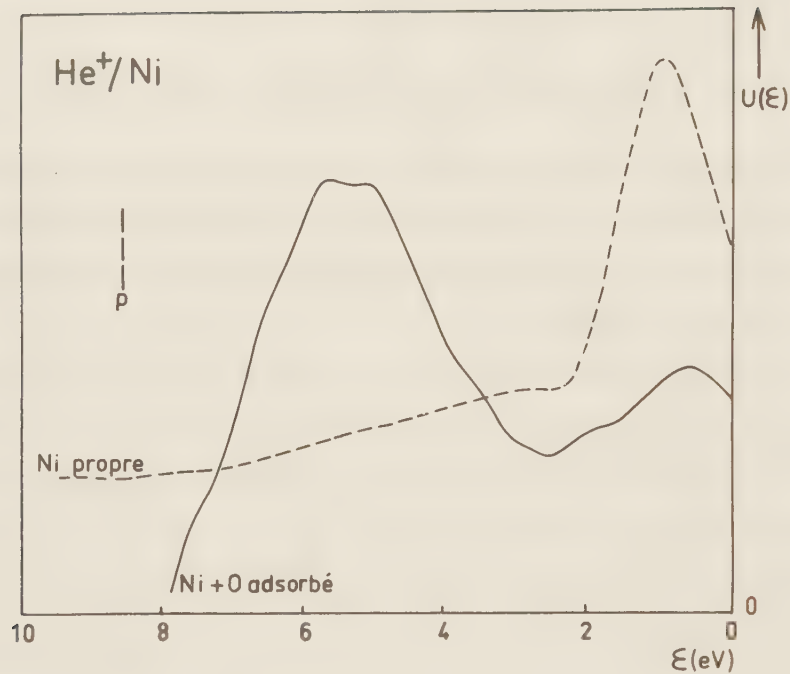


Figure I-11. - Influence de l'oxygène adsorbé sur la densité de transition du Ni, d'après HAGSTRUM (1969). La densité du Ni (en pointillé) est modifiée par l'oxygène adsorbé en surface (courbe continue). Nous avons noté l'orbitale p de l'oxygène.

I. 2. 4.- COUPLAGES ELECTRONIQUES

Après la formation du trou sur un niveau profond de l'atome le nombre de transitions et l'énergie des électrons Auger est fonction de la configuration électronique de l'état final (atome doublement ionisé) et de l'état initial (atome ionisé une seule fois) (Figure I-12). Les couplages entre les fonctions d'onde correspondant à ces états d'énergie sont la cause de la multiplicité de l'état initial et de l'état final.

Trois types de couplages peuvent être envisagés :
couplages j - j , L - S et couplages intermédiaires.

Configuration	$\text{Be}^0(1s^2 2s^2)$	$\text{Be}^+(1s^1 2s^2)$	$\text{Be}^{++}(1s^2 2s^0)$
niveau L_1			
niveau K			
	$E = 0$	$E = E_K$	$E = E_{L_1}(\text{Be}^0) + E_{L_1}(\text{Be}^+)$
		<u>Etat initial</u>	<u>Etat final</u>
	Atome neutre	Atome ionisé	Atome doublement ionisé

Figure I-12

Etats d'énergie de l'atome.
(Effet Auger sur le Béryllium).

- Couplage $j - j$

Le calcul de l'énergie se fait en considérant comme négligeables, au premier ordre, les interactions coulombiennes entre trous car elles sont faibles devant l'interaction spin-orbite. Pour chaque trou, les moments cinétique orbital et de spin se combinent pour donner un moment total $j = l + s$. Ces moments se couplent entre eux pour donner le moment résultant J :

$$J = \sum j$$

Dans le cas d'une transition KLL (Figure I-13) on obtient 6 raies en tenant compte de ce couplage. Ce type de couplage est particulièrement adapté aux électrons

des couches internes des éléments lourds.

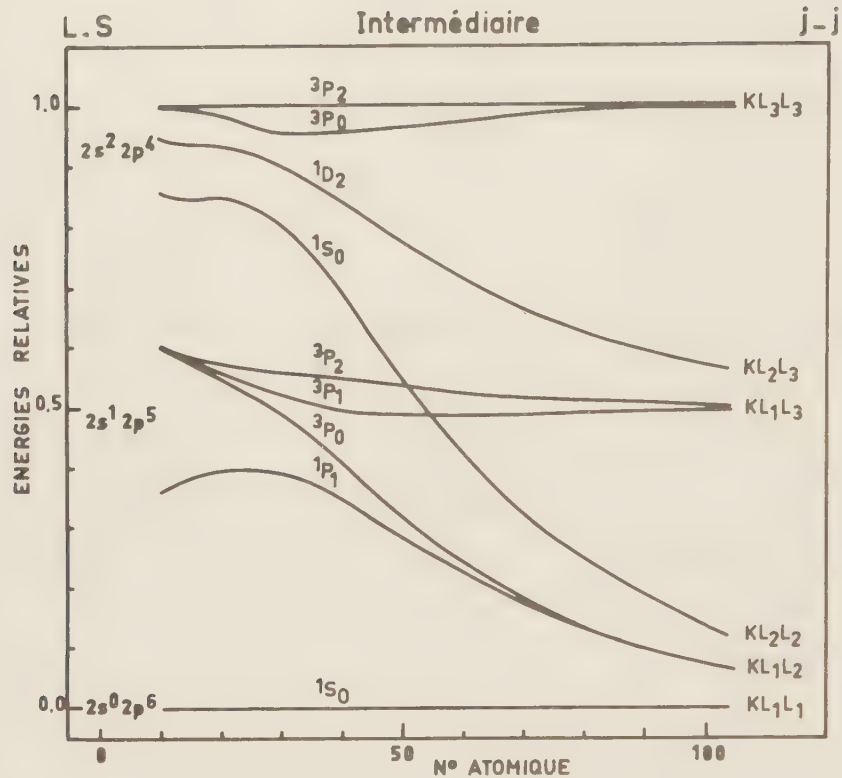


Figure I-13

Exemple de couplages pour une transition Auger KLL .

- Couplage L - S (RUSSELL - SAUNDERS)

Dans ce cas l'interaction coulombienne entre trous est prédominante par rapport à l'interaction spin-orbite et les deux trous dans un état l et s couplent leur moment orbital et leur moment de spin. Le moment total J correspond à la "somme" L + S avec :

$$\begin{aligned} L &= \sum l \\ S &= \sum s \end{aligned} \quad J = L + S$$

C'est une approximation qui s'est révélée valable pour les couches extérieures (optiques) et pour les éléments légers où les énergies des électrons mises en jeu sont inférieures à 1 keV.

Dans l'hypothèse d'un couplage intermédiaire, les deux interactions précédentes seront prises en considération.

Les résultats expérimentaux publiés par SIEGBAHN (1967) donnent, (Figure I-13) en énergie normalisée à KL_1L_1 , une représentation des positions en énergies relatives de la transition Auger K LL, en fonction du n° atomique Z. On voit apparaître clairement que, pour les n° atomiques faibles, on tend vers le couplage L-S, tandis que le couplage j - j intervient pour les Z élevés. Pour un Z moyen, on distingue les 9 lignes de configuration prévues.

I. 3. - RENDEMENT AUGER

Le rendement en électrons Auger dépend, tout d'abord, de la probabilité de création du trou sur des niveaux liés, au cours de la collision particule incidente - cible. Cette probabilité de création peut être déduite des diagrammes de corrélation selon le modèle de promotion électronique de FANO et LICHTEN (1965) dans le cas de collisions entre particules lourdes.

Le nombre d'électrons Auger est également lié au taux de fluorescence, c'est-à-dire à la probabilité de recombinaison radiative du trou formé.

Outre ces différents problèmes, nous examinerons, également, dans ce paragraphe, la variation de la profondeur d'émission des électrons Auger en fonction de leur énergie.

I. 3. 1. - CREATION D'UN TROU DANS UN NIVEAU LIE DIAGRAMMES DE CORRELATION

Divers types de rayonnement sont susceptibles d'exciter les couches internes d'un atome. L'irradiation X fût la première méthode utilisée. Le bombardement de cibles solides par des électrons, technique actuellement très répandue, peut créer des trous sur des couches internes plus ou moins fortement liées ; par contre, le bombardement de cibles par des particules lourdes de quelques keV, crée des trous uniquement sur des niveaux faiblement liés. Ce résultat s'explique par la nature différente du choc ionisant. La majorité des résultats expérimentaux concernant l'étude des collisions ion-atome a été obtenue en phase gazeuse.

L'interprétation des excitations des couches internes s'appuie sur un

modèle d'orbitales moléculaires.

A.- COLLISION ION - ATOME

A énergie comparable, la vitesse d'une particule lourde est considérablement plus faible que celle d'un électron, ce qui permet de traiter son mouvement classiquement.

Dans les collisions ion-atome, le paramètre important est le rapport de la vitesse relative V_N des noyaux des atomes en interaction, à la "vitesse" moyenne V_e des électrons autour des noyaux.

Si $V_N \ll V_e$, les deux atomes au cours de la collision pourront être traités comme une quasi-molécule. Dans cette hypothèse, FANO et LICHTEN (1965) ont proposé un modèle de promotion d'électrons basé sur l'interprétation des diagrammes de corrélation. Ces diagrammes représentent la variation énergétique des orbitales moléculaires en fonction de la distance entre les deux noyaux durant la collision. Nous avons construit ces diagrammes en appliquant les règles énoncées par BARAT et LICHTEN (1972)*.

Désignons par λ la composante du moment cinétique sur l'axe internucléaire d'une orbitale donnée. Suivant la valeur de $|\lambda|$ nous distinguerons des orbitales du type σ ($\lambda=0$), π ($|\lambda|=1$), δ ($|\lambda|=2$)... Ainsi, l'orbitale atomique s donnera naissance à l'orbitale moléculaire $s\sigma$, p donnera naissance aux orbitales moléculaires $p\sigma$ et $p\pi$, l'orbitale atomique d sera à l'origine des orbitales moléculaires $d\sigma$, $d\pi$, $d\delta$. Remarquons que les valeurs de λ étant caractéristiques de l'orbitale, les caractères σ , π , δ , ne changent pas lorsque la distance internucléaire des particules en collisions varie.

Si nous considérons des collisions symétriques (entre deux particules identiques) les fonctions moléculaires possibles sont de la forme :

$$\psi = \psi_{(r_A)} \pm \psi_{(r_B)}$$

* Notons qu'une formulation mathématique plus complète de l'interaction atome-atome a été donnée par SMITH (1969).

L'une de ces fonctions changera de signe, par symétrie, par rapport au centre de la molécule ; elle sera dite "ungerade" et notée ψ_u . L'autre, invariante dans la transformation, sera dite "gerade" et notée ψ_g . La figure I-14 illustre ces transformations dans le cas d'une orbitale 1s et d'une orbitale 2p.

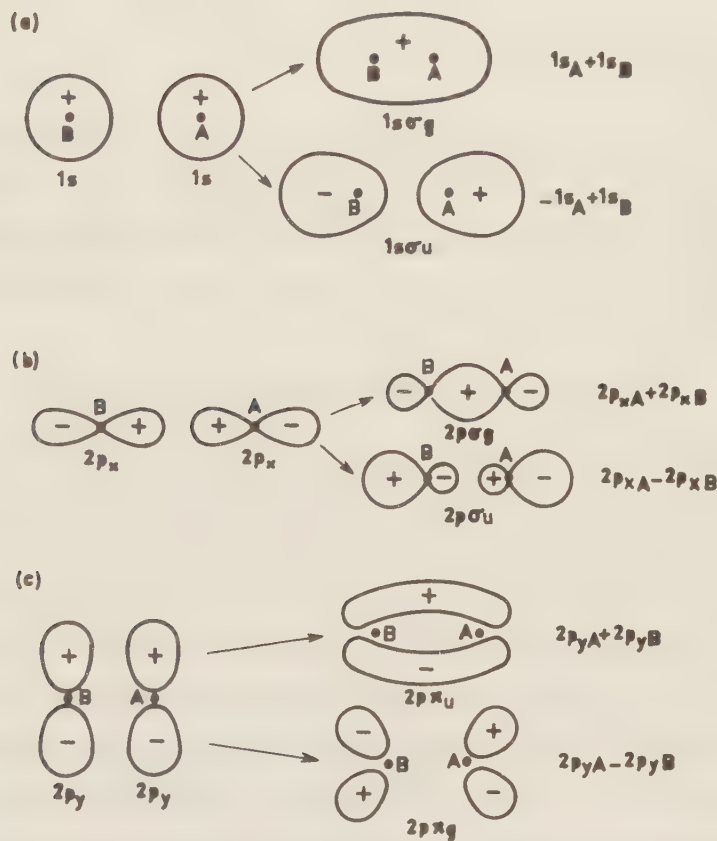


Figure I-14

Formation d'orbitales moléculaires par combinaison d'orbitales atomiques (atomes A et B identiques)

- a) orbitales atomiques 1s
- b) orbitales atomiques 2p
- c) orbitales atomiques 2p perpendiculaires à l'axe internucléaire.

En combinant 2 orbitales atomiques $1s$, on obtient deux types d'orbitales moléculaires $1s \sigma$: l'orbitale "gerade" $1s \sigma_g = 1s_A + 1s_B$, et l'orbitale "ungerade" $1s \sigma_u = 1s_A - 1s_B$.

Il en est de même dans le cas de la combinaison de deux orbitales atomiques $2p_x$, parallèles à l'axe internucléaire. Si, par contre, nous prenons les orbitales p_y perpendiculaires à l'axe internucléaire, nous voyons que la fonction "gerade" est $2p \pi_g = 2p_A - 2p_B$ et la fonction "ungerade" $2p \pi_u = 2p_A + 2p_B$.

B.- DIAGRAMMES DE CORRELATION

Bien que l'évolution exacte de l'énergie des orbitales en fonction de la distance R séparant les deux particules en collision ne soit connue que pour quelques combinaisons simples, les diagrammes de corrélation permettent, dans tous les cas, de prévoir sur quel niveau peut être créé le trou au cours de la collision.

- Construction d'un diagramme de corrélation

La figure I-15 présente le diagramme de corrélation correspondant à la collision argon - cuivre. L'échelle des distances, en abscisse, n'est pas linéaire afin que l'on puisse représenter sur le graphique les énergies des orbitales correspondant aux atomes A et B séparés ($R = \infty$) et celles correspondant à l'atome "uni" ($A + B$), dans lequel les deux noyaux sont supposés confondus ($R = 0$). Sur la partie droite, en ordonnée, on porte les énergies des états atomiques correspondant à chaque élément A et B. Sur la partie gauche sont portées les énergies des états atomiques de l'atome "uni" ($A + B$). L'évolution de l'énergie des orbitales en fonction de R n'est, en général, pas connue. Cependant, en raccordant les énergies correspondantes par des droites, on peut résoudre la plupart des problèmes.

Pour simuler la variation d'énergie des orbitales en fonction de la distance entre les noyaux, on raccordera les états à $R = \infty$ les plus bas en énergie aux états les plus bas possibles en $R = 0$, en reliant les orbitales ayant même nombre de noeuds et même $|\lambda|$. En fonction des nombres quantiques principal n et azimutal l le nombre de noeuds est égal à $n - (l + 1)$.

Les croisements effectifs ont lieu entre orbitales de même $|\lambda|$ (composante du moment cinétique). Ainsi, seront autorisés tous les croisements $\sigma - \sigma$, $\pi - \pi$, $\delta - \delta$, ... et les croisements seront d'autant plus nombreux que la variation d'énergie de l'orbitale est grande. En général, les croisements se produisent

pour des distances entre particules de l'ordre de a_0 (a_0 rayon de l'orbite de BOHR).

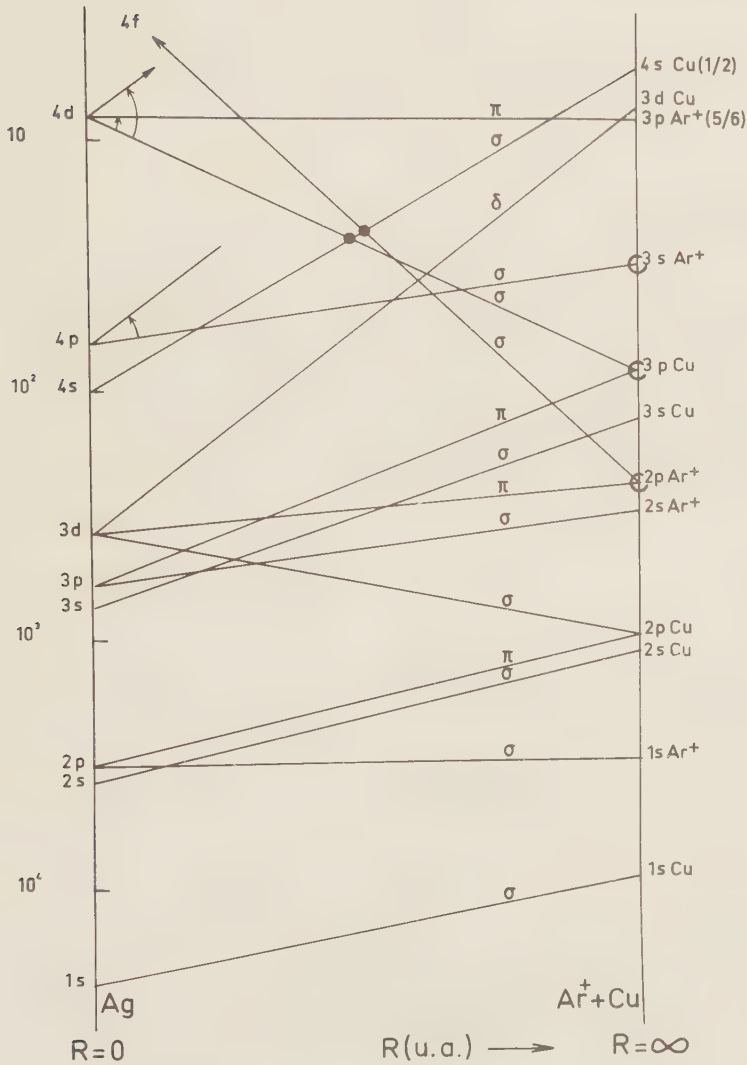


Figure I-15

Diagramme de corrélation
relatif à une collision
argon - cuivre.

- Application à la formation de trous dans un niveau lié

Les croisements, définis par les règles précédentes, ne donnent lieu à une promotion électronique conduisant à la création d'un trou sur un niveau profond, que si l'orbitale correspondante croise une orbitale vide ou partiellement vide, c'est-à-dire, pouvant accepter l'électron promu. Dans le diagramme (Figure I-15), ces croisements "efficaces" sont notés par des points (•) et le niveau où est créé le

trou est indiqué par un cercle (O). Ce type de couplage est appelé couplage radial.

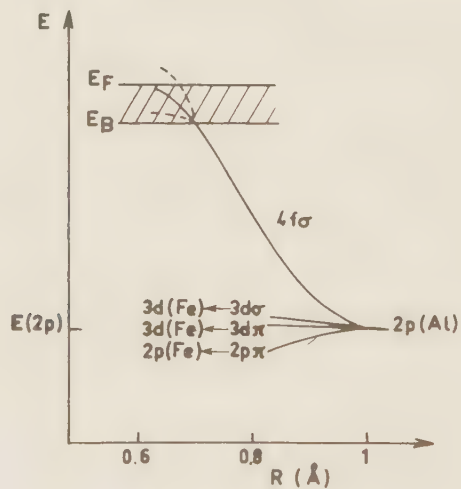
Un autre type de couplage : couplage rotationnel, peut intervenir entre des états moléculaires de symétrie différente ; il a lieu lorsque l'écart relatif entre les λ correspondant à chaque orbitale est faible ($\Delta \lambda = \pm 1$). Dans le type de représentation que nous proposons ces croisements n'apparaissent pas. Nous les avons symbolisés par une flèche.

- Application au solide

Le modèle que nous venons de proposer est valable en toute rigueur pour décrire les chocs entre deux particules isolées de quelques dizaines de keV d'énergie (pour l'argon). Pour adapter ce type de diagrammes aux collisions ion-atome d'une cible solide, JOYES (1972) propose de compléter le diagramme précédent en lui

Figure I-16

Diagramme de corrélation appliqué au solide (cas de Al, choc symétrique)
d'après JOYES (1972).



superposant, à énergie convenable, la bande occupée du solide (Figure I-16). Dans l'hypothèse de deux chocs symétriques entre deux atomes d'aluminium en phase gazeuse, le trou dans le niveau 2p est obtenu par des couplages radiaux entre l'orbitale $4f\sigma$ (qui croît rapidement) et un grand nombre d'orbitales de faible énergie. Pour un solide, en dessous de la bande de conduction E_B , le diagramme est le même qu'en phase gazeuse ; par contre, à la traversée de la bande de conduction, l'orbitale s'élargit. Ce phénomène d'élargissement est décrit au moyen d'états liés

virtuels relatifs aux impuretés dans un métal. JOYES montre que, au cours de l'interaction, il y a des échanges entre le niveau localisé $4f$ et la bande, d'où la création d'un trou sur le niveau $2p$ de l'atome d'aluminium.

I. 3. 2. - TAUX DE FLUORESCENCE

La recombinaison d'un trou créé sur un niveau, libère une énergie permettant soit l'éjection d'un photon X (transition radiative), soit l'éjection d'un électron (émission Auger). Le taux de fluorescence permet de déterminer la contribution de chaque processus d'émission.

Le taux de fluorescence est défini pour une couche ou sous-couche donnée (i) comme le rapport du nombre de transitions radiatives (I) au nombre de trous créés (n) :

$$\omega_i = \frac{I}{n}$$

Si a_i est la probabilité d'émission Auger pour la même sous-couche, on aura

$$\omega_i + a_i = 1$$

Les calculs et mesures du taux de fluorescence ont porté essentiellement sur les couches K des éléments lourds en raison de la facilité expérimentale. La figure I-17 présente un exemple de variation de ω_K en fonction du n° atomique.

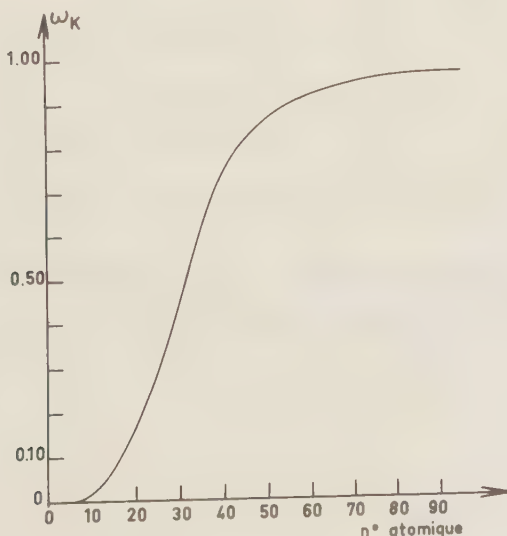


Figure I-17

Variation du taux de fluorescence en fonction du n° atomique de l'élément.

BURHOP (1952) donne une relation semi-empirique traduisant cette variation :

$$\omega = (1 + \alpha Z^{-4})^{-1}$$

Les coefficients α sont différents selon les couches considérées :

$$\alpha_K \sim 1,12 \cdot 10^6 \quad (\text{couche K})$$

$$\alpha_L \sim 6,4 \cdot 10^7 \quad (\text{couche L}).$$

Dans nos expériences, les taux de fluorescence sont extrêmement faibles (quelques 10^{-3}) : d'une part les éléments étudiés sont légers ($Z \leq 32$), d'autre part, seules les couches faiblement liées interviennent.

Le rendement Auger pour un trou dans une sous-couche donnée sera aussi fonction de la probabilité de transition Coster Krönig, entre les sous-couches appartenant à cette même couche.

Le tableau suivant donne quelques valeurs calculées pour le taux de fluorescence ω et pour la probabilité de transition Coster Krönig notée f .

Notation	Taux	Références
ω_K (Mg)	0,013	BURHOP, 1952
$\omega_{L_{23}}$ (Al)	0,0024	Mc GUIRE, 1971
$\omega_{M_{23}}$ (Métaux de transition)	$\sim 10^{-4}$	Mc GUIRE, 1972
$f_{1 \rightarrow 23}$ (Al - $L_1 \rightarrow L_{23}$)	0,982	Mc GUIRE, 1971

Notons que, pour l'aluminium, la valeur élevée du taux de transition Coster Krönig de la couche L, entraîne une faible probabilité de transition non radiative directe de L_1 .

1. 3. 3. PROFONDEUR D'EMISSION DES ELECTRONS AUGER

La profondeur de pénétration du faisceau incident (électrons ou ions) est, en général, toujours supérieure à la profondeur d'émission des électrons. Au cours de leur déplacement vers la surface, les électrons peuvent subir des interactions inélastiques ; celles-ci peuvent avoir lieu avec les électrons de valence ou de conduction, les phonons, les électrons appartenant à des impuretés. Les électrons peuvent également perdre de l'énergie par excitation d'oscillations électroniques collectives. Le choix de métaux purs permet d'éliminer l'effet des impuretés, quant aux pertes par excitation de phonons, elles sont faibles et non détectables dans les systèmes d'analyse d'énergie des électrons secondaires. Le libre parcours moyen est donc essentiellement lié aux interactions avec les électrons et à l'excitation d'oscillations collectives.

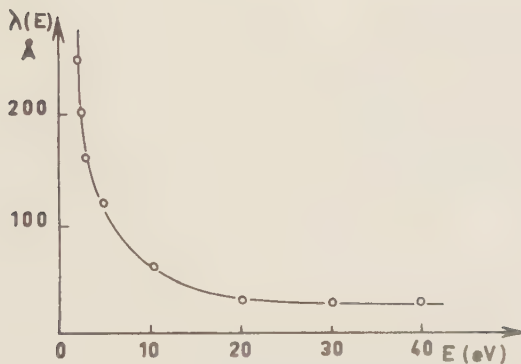


Figure I-18

Variation du libre parcours moyen $\lambda(E)$ en fonction de l'énergie.

Libre parcours moyen empirique utilisé par CAILLER (1972).

Nous donnons, sur la figure I-18 un modèle simple de variation du libre parcours moyen en fonction de l'énergie des électrons, utilisé par CAILLER (1972) pour des calculs concernant le pic des "secondaires vrais" obtenus par bombardement électronique.

Soit $\lambda(E)$ le libre parcours moyen d'un électron d'énergie E . La probabilité qu'un cet électron de traverser une épaisseur x sera proportionnelle à $\exp[-x / \lambda(E)]$. Ainsi, l'intensité d'un pic correspondant à des électrons formés à

une profondeur donnée du solide, sera fonction de l'énergie de ces électrons et de leur direction de propagation par rapport à la normale à la surface.

La détermination expérimentale de la profondeur de sortie des électrons Auger s'effectue en déposant un film d'épaisseur connue sur un support et en observant la décroissance du pic Auger correspondant au métal support, en fonction de l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. De tels résultats sont donnés dans la figure I-19. La croissance du rapport I_n / I_∞ en fonction du nombre de couches déposées

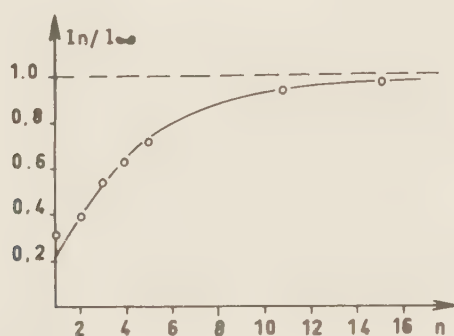


Figure I-19

Absorption des électrons Auger en fonction de la couche émissive n
(D'après GALLON, 1969).

est rapide. I_n est le courant Auger total provenant des n premières couches, I_∞ est le courant Auger total provenant d'une "infinité" de couches. D'après ce résultat, 80 % des électrons Auger proviennent des six premières couches et la 15ème couche est la couche émissive limite, au-delà de laquelle les électrons formés ont une probabilité nulle de sortir du solide.

La figure I-20, regroupant un ensemble de résultats, donne l'allure de la variation de la profondeur d'extraction, en fonction de l'énergie des électrons (TRACY, 1972). On peut nettement remarquer que les électrons d'énergie moyenne de quelques dizaines d'eV viennent de profondeurs très faibles correspondant à quelques couches.

Ceci fait apparaître la spectroscopie Auger comme un moyen d'étude des surfaces et des impuretés qu'elle comporte.

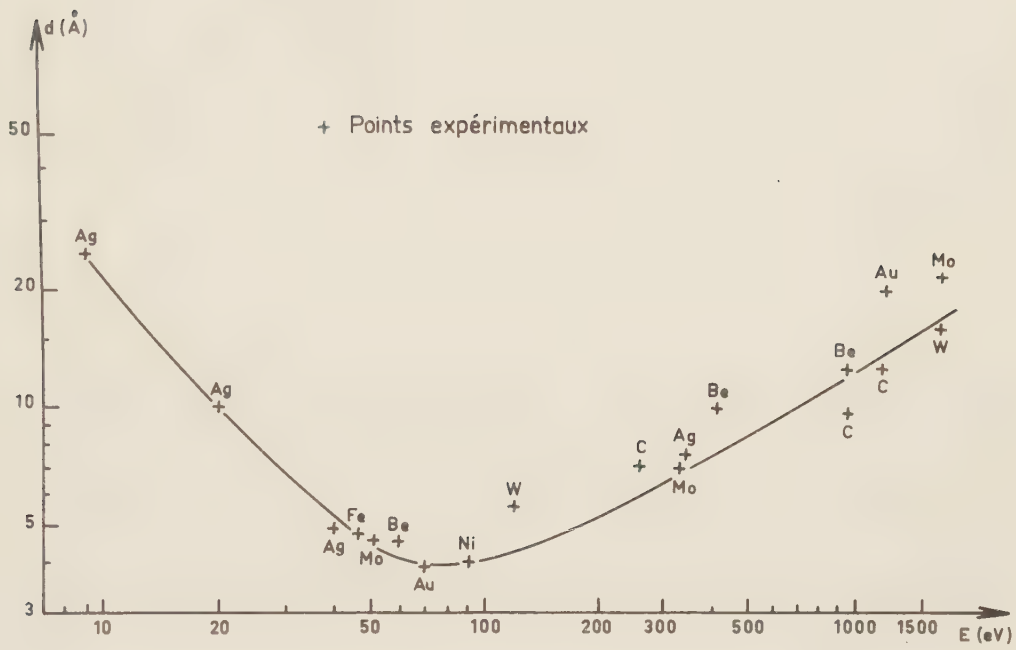


Figure I-20

Variation de la profondeur d'extraction des électrons Auger en fonction de leur énergie (d'après TRACY, 1972). Les points expérimentaux sont accompagnés de l'élément à partir duquel ils ont été obtenus.

II

MESURE DE L'ENERGIE DES ELECTRONS SECONDAIRES EMIS PAR BOMBARDEMENT IONIQUE

L'analyse en énergie des électrons secondaires émis par un solide a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. Divers sélecteurs ont été utilisés dans les spectromètres destinés à l'analyse de l'énergie des électrons émis sous l'impact d'électrons ou de photons X : le sélecteur électrostatique à 127° (HARRIS, 1968) pour l'analyse de l'énergie des électrons émis dans une direction donnée, l'analyseur cylindrique coaxial (PALMBERG, 1969), le sélecteur à contre-champ. Tous ces spectromètres ont des résolutions comparables de quelques eV. Par contre, un analyseur du type double focalisation, mis au point par SIEGBAHN (1967) possède une très grande résolution (~ 10 meV) ; cet auteur a pu ainsi développer une puissante méthode d'analyse chimique connue sous le nom de E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Les progrès réalisés dans les techniques d'ultra-vide ont considérablement favorisé le développement des recherches qui peuvent être menées à l'aide de ces spectromètres, car, dans ce domaine, le résultat est très lié à l'état de surface de la cible.

Si la spectroscopie d'électrons secondaires sous bombardement d'électrons ou de photons a donné lieu à de nombreux travaux, il existe, par contre, très peu de recherches concernant l'analyse en énergie des électrons secondaires émis par une cible soumise à un bombardement d'ions. Les seuls résultats ont été obtenus (à l'aide d'un séparateur magnétique) par SNOEK (1965) et HENNEQUIN (1968). Ce dernier a mis en évidence l'existence d'électrons Auger caractéristiques de la cible, sur quelques éléments légers ($Z \leq 14$) bombardés par des ions argon de 10 keV.

Nous avons réalisé un montage permettant d'obtenir le spectre d'énergie entre 0 et 200 eV, des électrons secondaires émis à partir de cibles métalliques ou semi-conductrices, bombardées par des ions de gaz rare. Nous avons adapté une méthode de contre-champ avec dérivation électronique. Une étude détaillée des problèmes d'analyse (TAYLOR, 1969) fait apparaître l'intérêt de cette méthode pour l'étude des électrons de faible énergie. En outre, puisque tous les électrons émis dans un angle solide de 2π stéradians sont recueillis, on obtient une plus grande sensibilité que dans les montages à sélecteur d'énergie pour lesquels cette condition n'est pas réalisée.

II. 1. - PRINCIPE DE LA MESURE

En principe, la méthode de contre-champ est classique et n'a pas besoin d'être décrite. Cependant, les difficultés que nous avons rencontrées dans la mise au point de notre montage, montrent que chaque application à un problème particulier exige que les conditions de fonctionnement soient bien étudiées. Cela n'a pas encore été fait dans le cas de l'analyse en énergie des électrons secondaires émis sous bombardement d'ions.

II.1.1.- LE CONTRE-CHAMP

La cible frappée par les ions est au centre d'un collecteur sphérique ; entre la cible et le collecteur, on dispose une grille sphérique de même centre que le collecteur. Cette grille est portée à un potentiel constant, positif par rapport à la cible, afin d'éliminer les effets de charge d'espace au voisinage de celle-ci. Le potentiel du collecteur est variable.

La figure II-1 schématise le principe de la mesure. On a représenté sur la partie gauche (a) la variation du potentiel électrostatique dans l'intervalle cible - collecteur, en prenant comme origine des potentiels le potentiel de la cible.

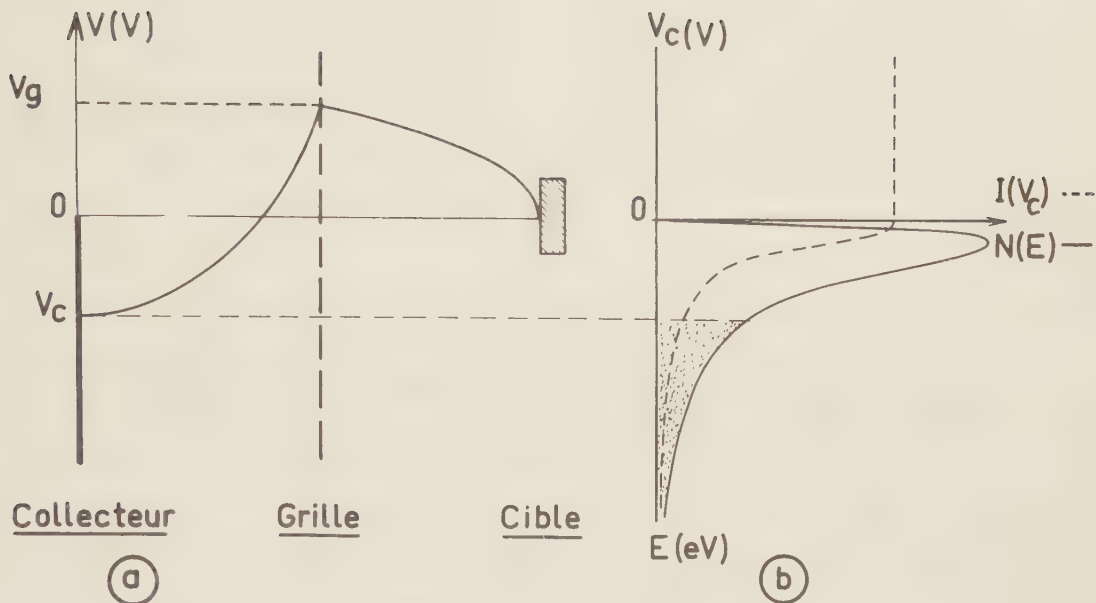


Figure II-1 - Principe de la mesure

- a) Variation du potentiel entre cible et collecteur ; origine des potentiels : potentiel de la cible ; V_g : potentiel de la grille ($V_g > 0$) ; potentiel du collecteur variable .
- b) Distribution d'énergie $N(E)$ des électrons secondaires émis .
 Le collecteur repousse tous les électrons d'énergie inférieure à $E = |e \cdot V_c|$. $I(V_c)$: courant d'électrons secondaires frappant le collecteur en fonction du potentiel de contre-champ .

Lorsque le collecteur est porté à un potentiel V_c négatif, seuls les électrons secondaires ayant une énergie cinétique initiale $E \geq e |V_c|$ atteignent le collecteur. Le courant électronique $I(V_c)$ reçu par ce dernier est fonction de la tension V_c appliquée. Les électrons d'énergie initiale $E < e |V_c|$ sont repoussés et captés par la grille.

La partie droite de la figure II-1 donne la distribution en énergie $N(E)$ des électrons secondaires émis et la courbe $I(V_c) \propto \int_{-eV_c}^{\infty} N(E) dE$ du courant d'électrons atteignant le collecteur . Nous avons hachuré l'aire représentant le nombre

d'électrons recueillis par le collecteur pour un potentiel donné de celui-ci.

II. 1. 2. - ANALYSE DES DIFFERENTS COURANTS DANS LA CHAMBRE DE MESURE

La figure II-2 donne la répartition des différents courants entre la cible et le collecteur ; le courant d'ions primaires I_0 est également représenté.

Le courant I_0 est constant pendant la durée de l'expérience. Soit I_R ($I_R = I_{R1} + I_{R2}$) le courant d'ions réfléchis sur la cible ; une partie de ces ions (I_{R1})

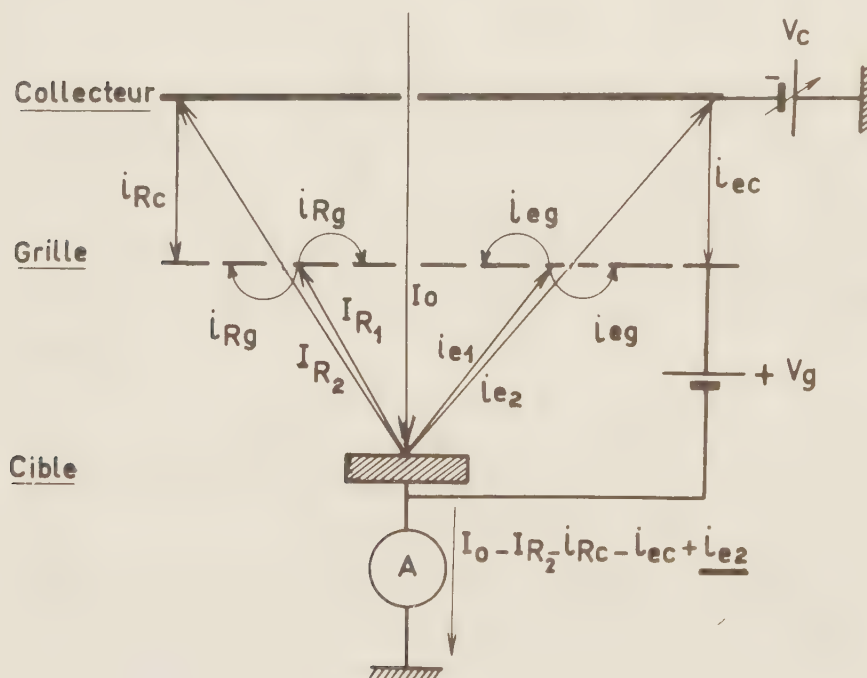


Figure II-2. - Répartition des courants dans la chambre de mesure.

vient frapper la grille, l'autre partie I_{R2} frappe le collecteur. Le courant I_R est constant au même titre que I_0 ; I_{R1} et I_{R2} sont également constants et l'énergie de ces particules réfléchies est du même ordre de grandeur que celle des particules incidentes ; par conséquent, les trajectoires ne sont pas influencées par les champs de l'espace cible - collecteur. Notons aussi que I_R est faible devant I_0 : des expériences récentes (BØTTIGER, 1971) réalisées dans des conditions expérimentales

très proches des nôtres, ont montré que lorsque le rapport des masses atomiques de l'ion et de la cible M_2 / M_1 est de l'ordre de 1, le coefficient de réflexion est inférieur à 5% .

La grille étant toujours positive par rapport à la cible, la fraction I_{R1} du courant d'ions réfléchis qui frappe cette grille ne peut engendrer d'électrons secondaires. La grille étant toujours positive par rapport au collecteur, les électrons secondaires i_{RC} formés sur celui-ci par l'impact de la fraction I_{R2} du courant d'ions réfléchis, sont attirés par la grille ($I_{R2} = \text{Cte}$ d'où $i_{RC} = \text{Cte}$).

Soit $i_e = i_{e1} + i_{e2}$ le courant d'électrons secondaires formés sur la cible par l'impact des ions incidents. La fraction i_{e1} de ce courant arrêtée par la grille n'est pas enregistrée par le détecteur A (Figure II-2). Remarquons que i_{e1} ne peut pas former d'électrons tertiaires sur la grille, celle-ci étant positive par rapport à la cible ; seule la fraction i_{e2} d'électrons secondaires formés sur la cible et atteignant le collecteur sera analysée. En effet, le détecteur A placé entre la cible et la masse, enregistre la somme algébrique des courants : I_o , I_{R2} , i_{RC} , i_{eC} , i_{e2} . Parmi ces courants, seul le courant i_{e2} variera en fonction de la tension V_C du collecteur, les autres restent constants. Par conséquent, la dérivée du courant par rapport à la tension de contre-champ V_C , donne le spectre d'énergie des électrons secondaires i_{e2} . Ainsi, seule la fraction i_{e2} du courant d'électrons secondaires émis par la cible sera analysée (la fraction i_{e1} n'étant pas enregistrée par A).

Au cours de la variation du potentiel de contre-champ, le courant d'électrons tertiaires i_{eC} formé sur le collecteur par impact des électrons secondaires i_{e2} et recueilli par la grille, n'est pas parfaitement constant car le nombre et l'énergie des électrons reçus par le collecteur sont variables.

La figure II-3a représente la distribution en énergie des électrons secondaires émis par la cible, la partie hachurée correspond aux électrons atteignant le collecteur pour une tension donnée (V_C) de celui-ci. Un électron partant de la cible avec une énergie E_C atteint le collecteur avec une énergie nulle. Si $\rho(E)$ est la courbe de rendement en électrons tertiaires du collecteur, en fonction de l'énergie des secondaires incidents (Figure II-3b), le nombre d'électrons tertiaires n_3 formés sur le collecteur sera donné par l'intégrale :

$$n_3(E_C) = - \int_{E_C}^{E_M} \rho(E - E_C) N(E) dE$$

E_M limite supérieure de l'énergie des électrons secondaires ($\rightarrow \infty$).

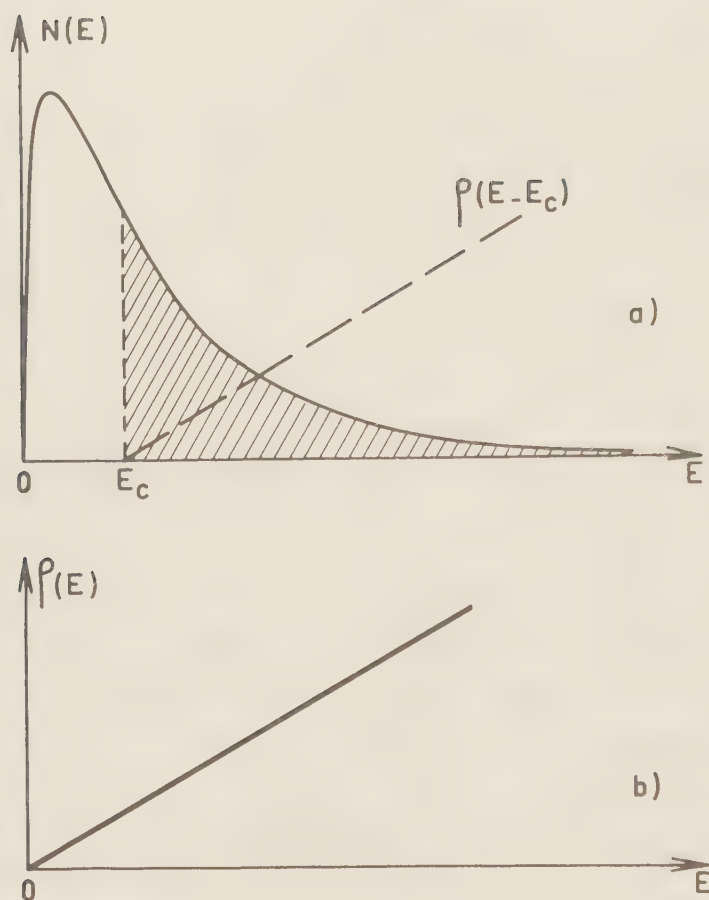


Figure II-3 -

- a) Distribution d'énergie des électrons secondaires.
- b) Courbe de rendement en électrons tertiaires du collecteur.

Afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'erreur liée à la présence de ces électrons tertiaires, un calcul numérique a été fait à partir d'un spectre d'aluminium. Les erreurs relevées sur les amplitudes des pics sont de quelques 1/100, l'erreur la plus importante concerne les électrons de très faible énergie (quelques eV). Ces électrons tertiaires sont responsables de la différence existant entre les fonds continus des spectres obtenus par la méthode de contre-champ, et ceux obtenus, dans les mêmes conditions expérimentales, avec un analyseur dispersif (127°) mis au

point dans notre laboratoire (MISCHLER, 1973).

II. 1. 3. - CHARGE D'ESPACE

En l'absence de grille, la forte densité d'électrons secondaires donne naissance au voisinage de la cible, à une charge d'espace, lorsque le collecteur est porté à un potentiel négatif. Cet effet se traduit par une déformation importante des courbes de distribution d'énergie (en particulier en ce qui concerne les particules émises avec une faible énergie). C'est dans le but de supprimer cet effet que nous avons placé, entre la cible et le collecteur, une grille portée à un potentiel positif par rapport à la cible.

Le tracé du réseau de caractéristiques courant grille - tension grille pour

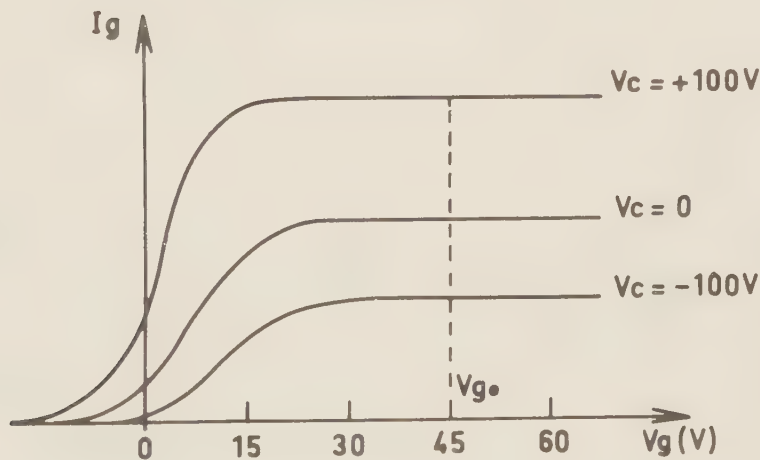


Figure II-4.- Caractéristiques de grille
 I_g (V_g).

différentes tensions du collecteur (Figure II-4), nous a permis de définir une tension grille à partir de laquelle il n'y a plus de charge d'espace, quelle que soit la tension du collecteur.

Dans le montage, la grille est portée à un potentiel positif $V_{g_0} = 45$ V.

Afin d'obtenir le maximum de sensibilité, nous avons utilisé une grille très transparente, mise en forme à partir d'une grille plate de tungstène, dont la transparence géométrique est de 80 %.

II. 1. 4. - DERIVATION ELECTRONIQUE

La distribution en énergie $N(E)$ des électrons secondaires est obtenue par une méthode classique consistant à superposer à la tension continue de contre-champ, une tension alternative de faible amplitude et à détecter le courant modulé. Rappelons le principe de cette méthode. La figure II-5a représente le courant $I(V)$

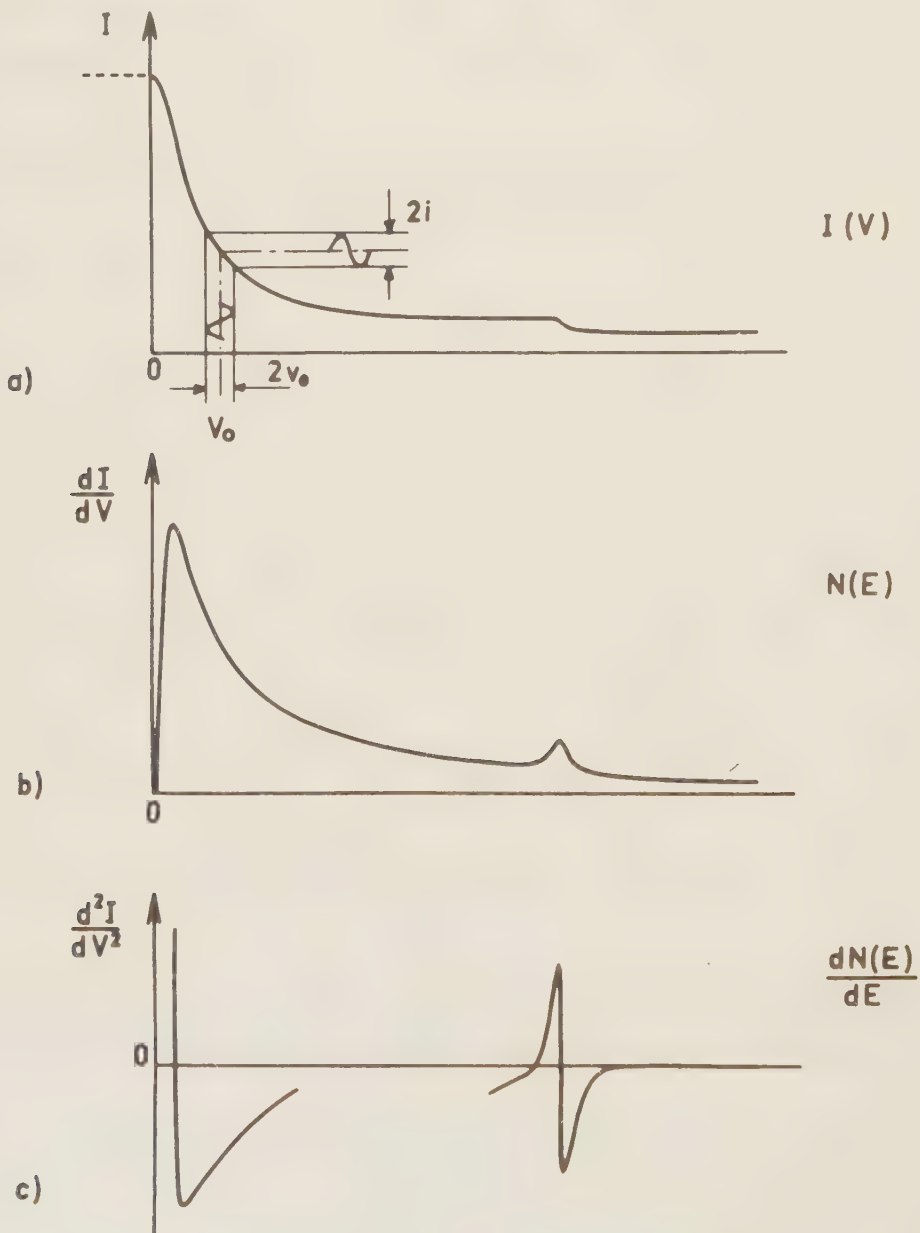


Figure II-5. - Fonction $I(V)$ et fonctions dérivées.

des électrons secondaires reçus par le collecteur en fonction de la tension de contre-champ V . Pour $V = V_0$, on superpose, à la tension de contre-champ, une tension alternative $v = v_0 \sin \omega t$ ($v_0 \ll V$). $I(V)$ sera modulé comme le montre la figure. On peut écrire, en développant en série de Taylor autour du point de fonctionnement V_0

$$I(V) = I(V_0 + v_0 \sin \omega t)$$

$$I(V) = I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=V_0} v_0 \sin \omega t + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V=V_0} v_0^2 \sin^2 \omega t \\ + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 I}{dV^3} \right)_{V=V_0} v_0^3 \sin^3 \omega t$$

soit

$$I(V) = I(V_0) + \sin \omega t \left[\left(\frac{dI}{dV} \right)_{V=V_0} v_0 + \left(\frac{d^3 I}{dV^3} \right)_{V=V_0} \frac{v_0^3}{8} \right] \\ + (1 - \cos 2\omega t) \left(\frac{d^2 I}{dV^2} \right)_{V=V_0} \cdot \frac{v_0^2}{4} + \dots$$

si $v_0 \ll V$ nous voyons que, à des termes d'ordre supérieur près, $N(E) = dI/dV$ est proportionnel à l'amplitude de l'harmonique 1 (fréquence ω) du signal détecté (Figure II-5b). $dN(E)/dE = d^2 I/dV^2$ est proportionnel à l'amplitude de l'harmonique 2 (fréquence 2ω) du signal détecté (Figure II-5c); $I(V_0)$ constitue la composante continue du courant collecteur.

Le schéma synoptique (Figure II-6) donne les différents éléments du montage électronique.

Le générateur "balayage tension collecteur" fournit la tension de contre-champ et le générateur basse fréquence délivre le signal alternatif appliqué au collecteur. Le courant collecteur modulé est détecté au niveau de la cible, aux bornes d'une impédance sélective élevée, avant d'être analysé par un amplificateur à détection synchrone. Le spectre résultant est directement enregistré sur une table traçante

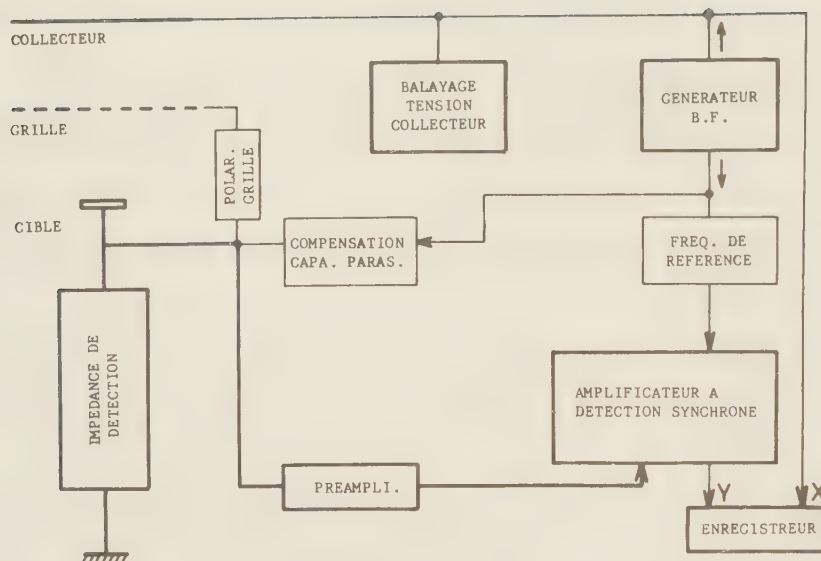


Figure II-6 .- Schéma synoptique de mesure .

II.2.- MONTAGE EXPERIMENTAL

La source d'ions et l'accélérateur avaient déjà été utilisés pour des recherches antérieures (COLOMBIE, 1964). Quelques modifications ont été apportées à cet ensemble représenté sur la figure II-7. La source d'ions est une source H.F. (100 MHz) et il a été vérifié (NEROU, 1970) que, pour les gaz rares, ce type de source fournit un faisceau composé de plus de 99 % d'ions chargés une seule fois. Les électrodes de focalisation et d'accélération permettent d'obtenir sur la cible un faisceau d'ions d'intensité $20 \mu\text{A}$ environ ; son énergie est réglable entre 10 et 100 keV. La section de l'impact du faisceau sur la cible est voisine de $1/10$ de mm^2 . Les améliorations techniques apportées ont permis d'augmenter, en particulier, la stabilité du faisceau d'ions.

II. 2. 1. - ELEMENTS DE LA CHAMBRE DE MESURE

Les différents éléments cible, grille, collecteur et diaphragmes sont schématisés sur la figure II-8.

La cible est en général un cylindre de 6 à 8 mm de diamètre, fixé sur un support métallique massif de grande capacité calorifique et isolé de la masse par

- 1 Source d'ions.
- 2 Fuite réglable.
- 3 Electrode d'extraction.
- 4 Plateau porte-électrode d'extraction.
- 5 Plateau porte-électrode de focalisation.
- 6 Electrode de focalisation.
- 7 Plateau intermédiaire.
- 8 Electrode d'accélération.
- 9 Plateau porte-électrode d'accélération.
- 10 Chambre de mesure.
- 11 Emplacement porte-objet.
- 12 Protège isolants.
- 13 Manchons isolants.
- 14 Hublots.
- 15 Emplacement jauge secondaire.
- 16 Support du système de mesure.

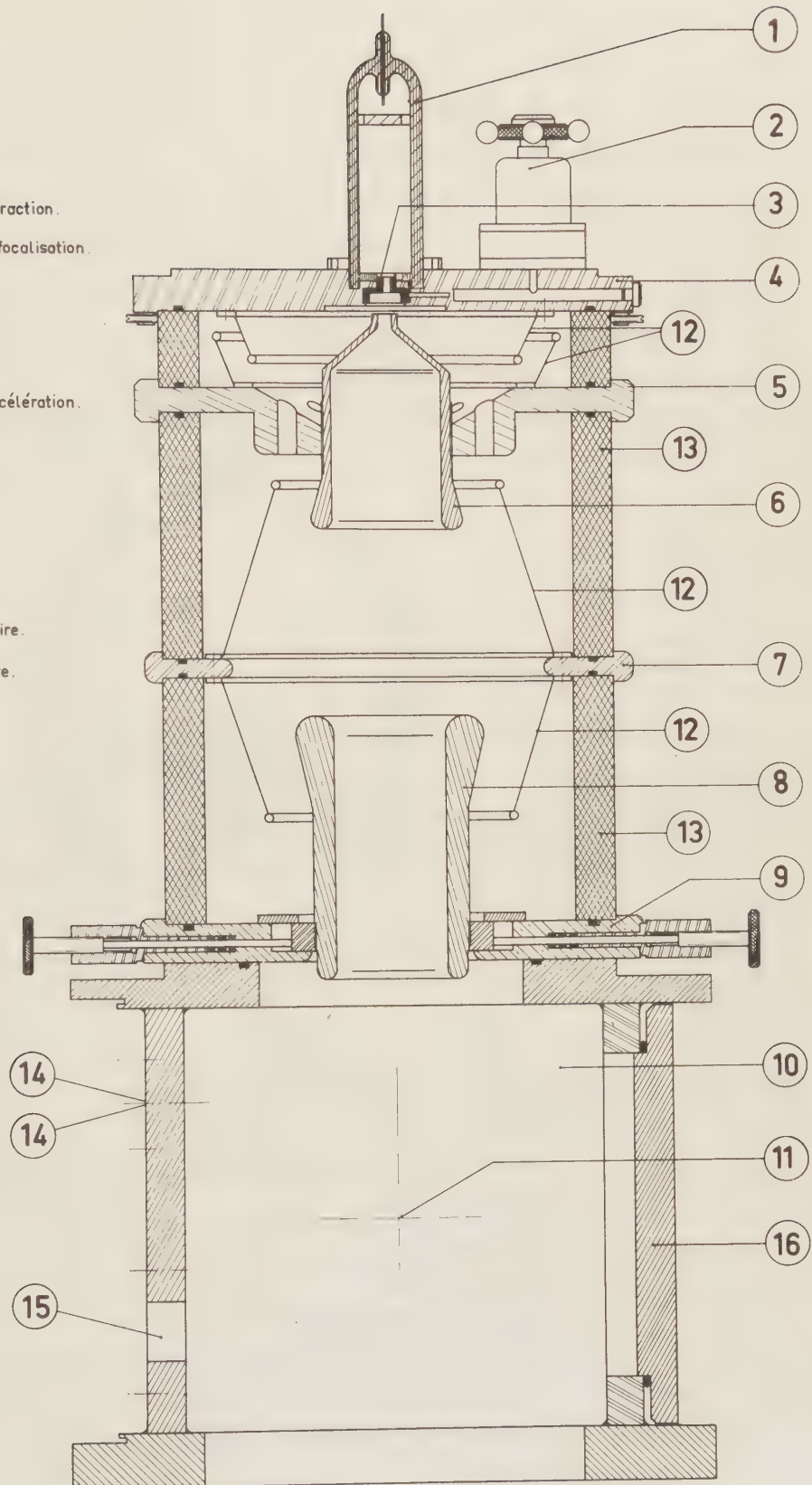


Figure II-7 .- Accélérateur d'ions.

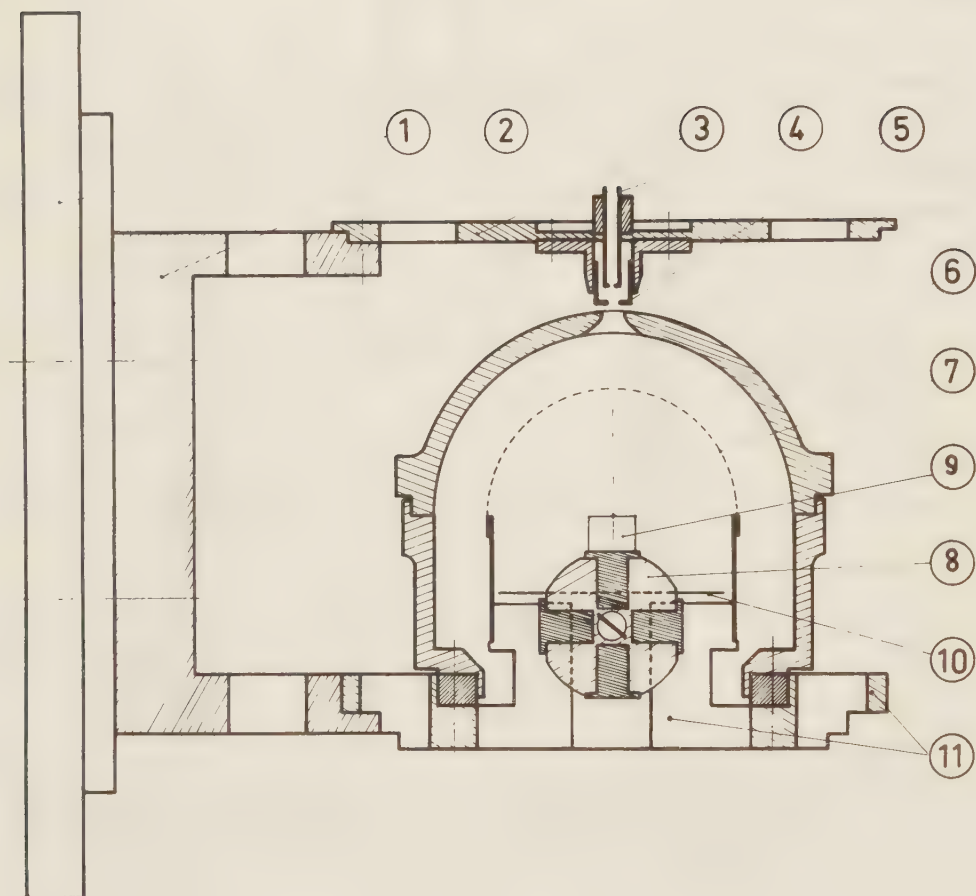


Figure II-8. - Chambre de mesure.

- 1 - Porte.
- 2 - Support des différents éléments de la chambre de mesure.
- 3 - Support de diaphragmes.
- 4 - Diaphragme.
- 5 - Diaphragme.
- 6 - Demi-sphère collectrice.
- 7 - Grille hémisphérique.
- 8 - Barillet support d'échantillons.
- 9 - Echantillon.
- 10 - Plaque de protection d'isolant.
- 11 - Support isolant.

un plateau de plexiglas . Un porte-cibles à barillet permet d'étudier quatre échantillons sans effectuer d'entrée d'air dans l'appareil. Le faisceau frappe la cible sous incidence normale. Une demi-sphère, en acier inoxydable de 10 cm de diamètre, centrée sur l'objet, joue le rôle de collecteur d'électrons ; la grille, concentrique, a un diamètre de 6 cm. Un support au-dessus du collecteur porte deux diaphragmes centrés par rapport à l'ouverture destinée au passage du faisceau d'ions : l'un relié à la masse limite l'ouverture du faisceau, l'autre, porté à un potentiel négatif, repousse les électrons secondaires qui pourraient sortir par l'orifice de passage du faisceau incident ; la pression résiduelle mesurée au niveau de la chambre de mesure, est de 10^{-7} torr . L'ensemble des éléments du système de mesure est protégé, par un blindage électrostatique , des charges dues à l'ionisation des gaz résiduels par le faisceau incident.

II . 2.2. - CIRCUITS ELECTRONIQUES

La figure II-9 schématise l'ensemble des circuits électroniques de mesure.

La tension de contre-champ est obtenue à partir d'une alimentation stabilisée (d'amplitude réglable), commandée par une rampe électronique dont les temps de montée sont variables (on utilise en général 0,5 V/sec.). Un condensateur de forte capacité (500 μ F) réduit l'ondulation résiduelle de l'alimentation.

La détection du courant modulé ne peut se faire aux bornes d'une résistance placée entre la cible et la masse, car la tension continue prenant naissance à ses bornes , modifie la valeur du contre-champ d'une quantité variable et incontrôlable : par exemple, une résistance de détection de 300 K Ω introduirait, dans la tension de contre-champ, une erreur importante (18 V maximum). Nous avons donc été amenés à détecter le signal à l'aide d'un système sélectif accordé sur une fréquence fixe, égale à la fréquence de modulation (3 kHz). Pour cela, nous avons utilisé un amplificateur de courant, dont la contre-réaction est un circuit résonnant à impédance élevée (300 K Ω) pour la fréquence de sélection. La bande passante de ce circuit est très étroite (18 Hz à 3 db) et permet un filtrage efficace des parasites dus au secteur et à la haute fréquence d'excitation de la source ionique. Ainsi transformé en tension, le signal utile est transmis au détecteur synchrone (THOMSON C.S.F., T.H.N. 600) , par l'intermédiaire d'un amplificateur à gain réglable.

Afin d'obtenir la dérivée $[dN(E) / dE]$ de la distribution, nous conservons la fréquence d'accord du circuit sélectif à la même valeur ω et nous ajustons la fréquence de modulation à la valeur moitié $\omega / 2$; un doubleur de fréquence,

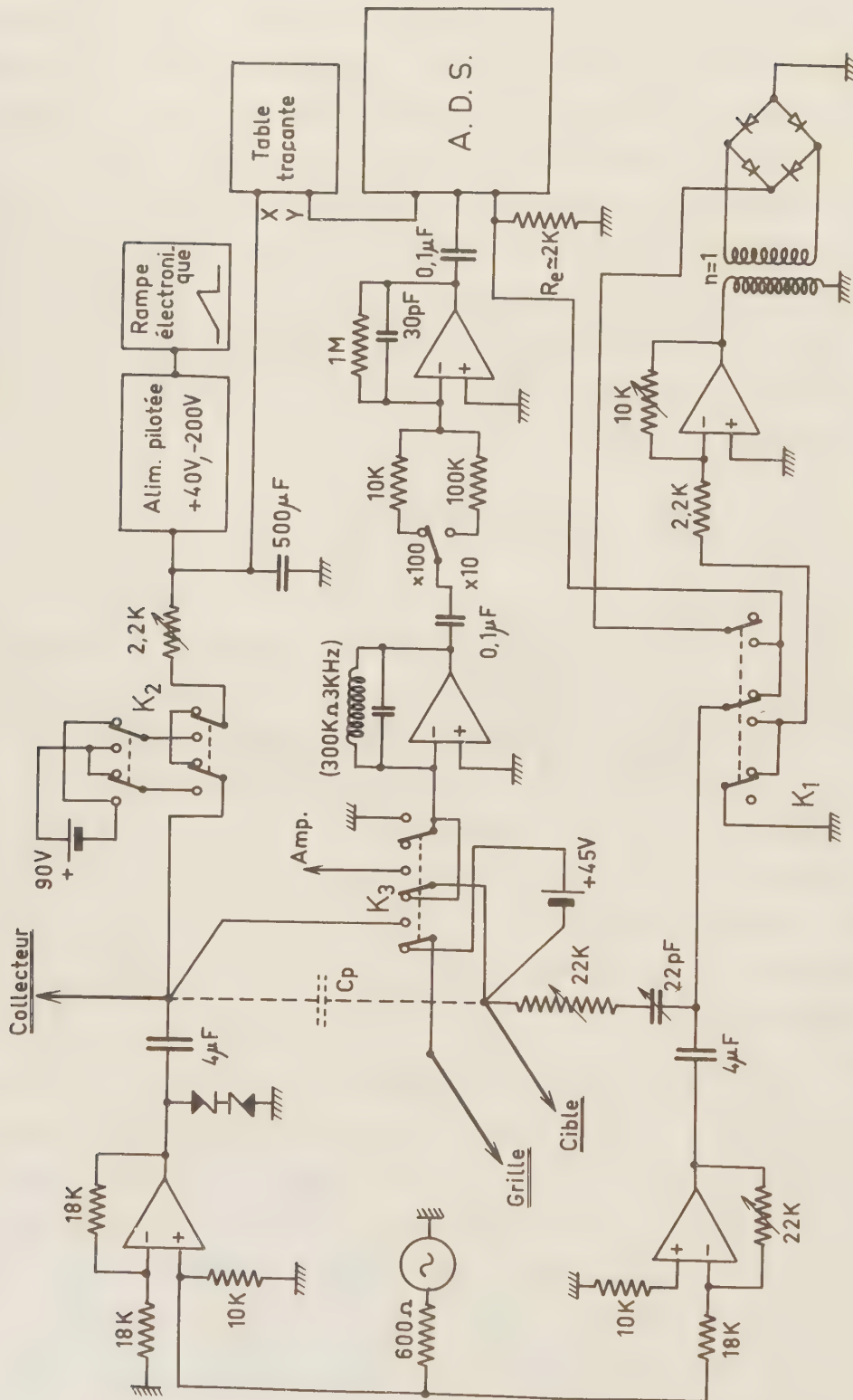


Figure II-9. - Circuits électroniques.

mis en circuit par K_1 (Figure II-9), pilote alors l'amplificateur à détection synchrone.

La capacité cible-collecteur (quelques dizaines de pF), introduit, au niveau de la détection, une tension parasite lorsque la tension du collecteur est modulée. Le neutro-dynage permet de compenser cet effet parasite en injectant au niveau de la cible, un signal de même amplitude et de même fréquence que le signal parasite, mais de phase opposée. Pour cela, le signal délivré par le générateur basse-fréquence est amplifié avec ou sans inversion de phase et alimente respectivement le collecteur et la cible à travers une résistance et une capacité variables montées en série.

II. 2. 3. - CARACTERISTIQUES DU MONTAGE

Les différentes caractéristiques du montage ont été étudiées lors de la mise au point du système de mesure. Parmi ces caractéristiques, deux sont particulièrement importantes : l'homogénéité de l'analyse en fonction de l'énergie et le pouvoir séparateur.

a) - Homogénéité de l'analyse

Nous avons montré au début de ce chapitre que, pour éliminer la charge d'espace, nous avons dû placer entre la cible et le collecteur une grille, portée à un potentiel (V_{g0}) positif par rapport à la cible. Il était indispensable de vérifier que la présence de cette grille ne perturbait pas la mesure d'énergie des électrons secondaires émis par la cible. Pour cela, sa transparence doit être constante quelle que soit l'énergie des électrons qui la traversent et la trajectoire radiale des électrons émis par l'échantillon ne doit pas être modifiée.

La transparence électronique d'une grille est maximum lorsqu'elle est égale à sa transparence géométrique. Cette transparence électronique varie en fonction de l'énergie des électrons qui traversent cette électrode. Il faudra donc que la tension V_g soit suffisante pour que même les électrons émis avec une énergie faible "voient" une grille à sa transparence maximum. A la traversée, l'électron aura une énergie égale à la somme de son énergie propre et de l'énergie eV_g due au potentiel de grille V_g .

Nous avons relevé la variation du nombre d'électrons d'énergie donnée (pic faible énergie 2,5 eV et pic Auger 85 eV) en fonction de V_g , c'est-à-dire de l'énergie complémentaire reçue par les électrons à la traversée de la grille. Lorsque V_g est supérieur à 20 V (minimum de tension permettant de définir le pic faible énergie), les amplitudes des pics haute énergie et faible énergie restent constantes (Figure II-10).

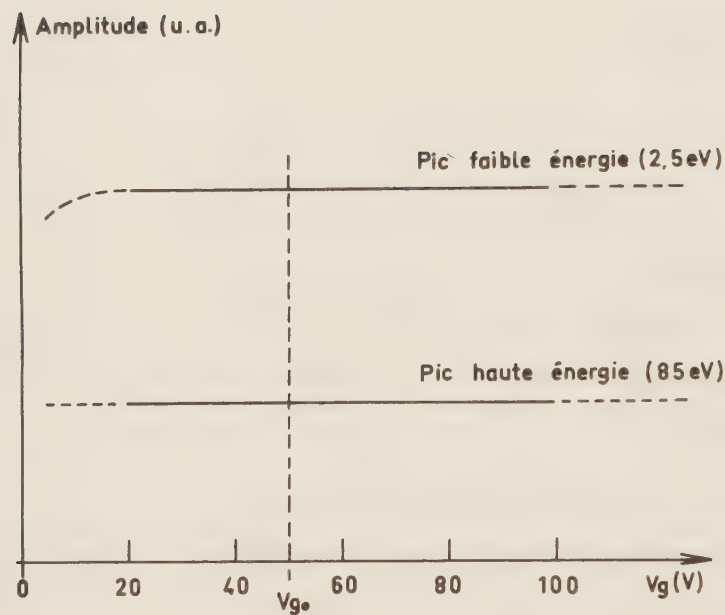


Figure II-10.- Influence de la tension de la grille sur l'amplitude des pics analysés.

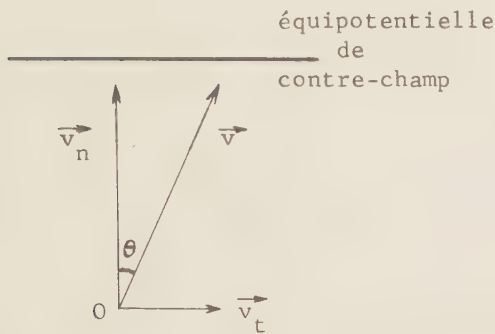
Ce résultat montre que la transparence maximum de la grille est atteinte, pour $V_g \geq 20$ V. Dans ces conditions, un électron émis par la cible avec une énergie propre E sera analysé sur le collecteur avec cette même énergie.

b) - Pouvoir de résolution

On peut définir le pouvoir de résolution d'un spectromètre par le rapport de la différence d'énergie minimale mesurée ΔE (par convention largeur à mi-hauteur du pic) à l'énergie mesurée E , soit $R = \Delta E / E$.

Si, théoriquement, la bande passante d'un système à champ retardateur est infiniment étroite, il existe, en réalité, un certain nombre de limitations pouvant influencer la résolution.

Dans un système à géométrie hémisphérique comme celui que nous avons adopté, la courbure des trajectoires peut affecter la résolution. En effet, dans un tel système, seule la composante normale des vitesses est analysée. Soit θ l'angle



formé par la vitesse de la particule et la normale à la surface équipotentielle de mesure ; la résolution sera donnée par

$$\frac{\Delta E}{E} \simeq \left(\frac{v_t}{v_n} \right)^2 = \sin^2 \theta .$$

Ainsi, tous les défauts géométriques pourront intervenir au niveau de la dispersion angulaire des vitesses, par la distorsion des lignes de champ : position et dimension de l'échantillon

position de la grille, défauts dus au trou de passage du faisceau. En outre, tous les champs magnétiques et, en particulier, le champ magnétique terrestre, peuvent diminuer la résolution par modification des trajectoires, effet d'autant plus sensible que l'énergie des électrons est plus faible. Dans le cas de la géométrie utilisée, un calcul approximatif donne une dispersion de 2,5% sur des électrons de 1eV soumis au champ magnétique terrestre. Si nous pouvons négliger les différents effets que nous venons d'énoncer, il en est un, inhérent au système d'analyse, dont nous devons tenir compte : c'est l'effet de la tension de modulation. Une expérience nous a permis de déterminer l'amplitude de la tension de modulation à appliquer au collecteur, afin de conserver une bonne résolution et une sensibilité convenable.

Nous avons relevé, (Figure II-11), l'évolution de l'élargissement d'une structure fine du spectre (ΔE : largeur à mi-hauteur) en fonction de l'amplitude crête à crête de la modulation v_o . A une tension de modulation faible, correspond, bien sûr, la meilleure définition. Nous avons adopté une tension de 1 V crête à crête, qui élargit de 10 % les pics, mais permet par contre, un gain de sensibilité de 10 par rapport à une modulation n'introduisant pas d'élargissement.

En étudiant l'influence du signal de modulation sur la résolution, DUFOUR (1970) indique que ΔE est inférieur à $v_o/2$.

Nous pouvons donc, raisonnablement, penser que la résolution du spectromètre que nous avons réalisé est inférieure à 1 eV, compte tenu de la géométrie et de la tension de modulation généralement adoptée (1 V_{CC}).

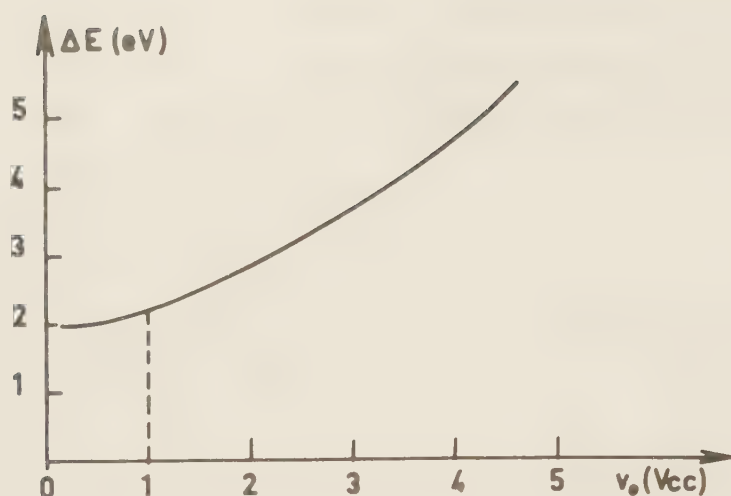


Figure II-11. - Influence de la tension de modulation.

c) - Remarque

La mesure du coefficient d'émission secondaire γ peut se faire en cours de manipulation. Rappelons que celui-ci est défini par le rapport du courant électronique i_e au courant ionique I_o : $\gamma = i_e / I_o$. Lorsque le collecteur, relié à la grille est porté à un potentiel positif, le courant mesuré entre la cible et la masse est $I = I_o + i_e$; lorsque le collecteur est négatif, le courant mesuré est I_o . Le coefficient γ sera donné par le rapport $\gamma = (I - I_o) / I_o$.

La connaissance du coefficient d'émission secondaire permet un contrôle des conditions de surface de l'échantillon. Compte tenu des densités ioniques de bombardement, cette surface est constamment renouvelée, les couches superficielles étant éliminées par pulvérisation cathodique. En effet, $4 \cdot 10^{16}$ atomes/s/cm² sont arrachés par un courant ionique de 20 μ A frappant un échantillon d'aluminium, ce qui représente environ 100 couches arrachées par seconde. Par contre, le taux de recouvrement par absorption (CO par exemple, à la température ordinaire et à une pression de 10^{-6} torr) est de $3,4 \cdot 10^{14}$ molécules/s./cm² (GUENNOU, 1973). Le nombre de particules déposées est donc négligeable ($\sim 1\%$) devant le nombre d'atomes arrachés par pulvérisation cathodique.

Ce "décapage" rapide de la surface des échantillons justifie une préparation simple de ceux-ci ; un polissage à l'abrasif très fin est en général suffisant pour obtenir après quelques minutes de bombardement, un spectre d'énergie non évolutif et un coefficient d'émission secondaire constant.

Le montage que nous venons de présenter , nous a permis l'analyse en énergie (de 0 à 200 eV) des électrons secondaires émis sous bombardement d'ions , par des cibles métalliques ou semi-conductrices , avec une résolution inférieure à 1 eV. Sa sensibilité est suffisante pour détecter des quantités faibles d'électrons (10^5 fois plus faible que le nombre total d'électrons secondaires émis) .

L'origine des énergies est déterminée avec précision, au bas du "front raide" du pic faible énergie ; elle coïncide avec le potentiel nul de contre-champ. En effet, la différence de potentiel de contact entre la cible et le collecteur s'annule rapidement car celui-ci se recouvre, par pulvérisation cathodique, d'un film de même nature que la cible .

Pour les éléments légers où le rendement Auger est important, la forme des pics observés est caractéristique ; pour des éléments où le rendement est plus faible, la dérivée de la distribution permet de mettre en évidence des détails en particulier lorsqu'ils sont situés sur une forte pente de $N(E)$ et de déterminer avec plus de précision la position des pics sur l'échelle des énergies. Afin d'augmenter encore les possibilités du montage, il serait intéressant de réaliser un système de compensation du fond continu permettant de relever les pics de faible amplitude, non - détectés dans le montage actuel.

I I I

SPECTRES D'ENERGIE DES ELECTRONS

AUGER DES ELEMENTS LEGERS -

INTERPRETATION

Nous allons présenter les résultats expérimentaux concernant les distributions d'énergie des électrons secondaires émis par des cibles solides (éléments et composés), soumises à un bombardement d'ions de gaz rares de moyenne énergie (60keV).

Dans les spectres relevés, nous avons mis en évidence, outre un pic intense à basse énergie, une structure fine à énergie plus élevée. Nous nous sommes essentiellement attachés à l'étude de ces structures, que nous avons attribuées à des transitions Auger et à des pertes d'énergie subies par les électrons Auger avant leur sortie du solide.

Les probabilités de création du trou, dans un niveau lié, à l'origine de ces transitions, peuvent être déduites des diagrammes de corrélation.

Nos premiers résultats ont été obtenus à partir de cibles de magnésium (VIEL, 1970). Grâce à des améliorations apportées au montage expérimental, nous avons pu mettre en évidence les électrons Auger du cuivre (VIEL, 1971), malgré le faible rendement Auger de cet élément.

Les études faites sur des composés et des alliages, nous ont amené à revoir et à compléter les interprétations concernant les structures fines observées sur les distributions d'énergie (LOUCHET, 1972 ; BENAZETH, 1972 - 1973).

Nous proposons un modèle tenant compte du choc de l'ion incident avec les atomes en site dans le solide, mais aussi des interactions avec des atomes en déplacement dans le réseau : ces derniers semblent se comporter comme des parti-

cules quasiment isolées.

III.1. - ELECTRONS D'ENERGIE CARACTERISTIQUE

ELECTRONS AUGER

Le spectre d'énergie des électrons secondaires émis par bombardement ionique montre trois régions essentielles que nous allons détailler. A titre d'exemple, on pourra examiner le spectre du silicium (Figure III-10).

A) - Un pic de faible énergie très intense : 95 % des électrons secondaires ont une énergie inférieure à une dizaine d'eV. Ce pic, très dissymétrique, comporte un "front raide" du côté basse énergie ; le "piéd" de ce "front raide" permet de fixer l'origine des énergies avec précision. Le maximum de ce pic se situe autour de 2,5eV et sa largeur à mi-hauteur est de 7 eV à 60 keV. Lorsque l'énergie des ions incidents varie entre 20 keV et 100keV, la largeur de ce pic passe de 6 à 10 eV. Sa décroissance, du côté haute énergie est sensiblement exponentielle.

Les résultats concernant le spectre des électrons secondaires de faible énergie émis sous bombardement ionique, sont peu nombreux et souvent contradictoires ; en particulier en ce qui concerne la position du maximum. Ainsi, HARRISON (1965) donne une valeur de 5 eV, SNOEK (1965) plusieurs dizaines d'eV et VIARIS (1972) situe ce pic à 8 eV.

Notons que, dans le cas du bombardement par électrons, le pic des "électrons secondaires vrais" présente un maximum situé autour de 2eV, et sa largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 14 eV. C'est-à-dire que la position du maximum est peu différente de celle que nous avons observée sous bombardement ionique tandis que la largeur à mi-hauteur est plus grande.

B)- Un pic d'énergie plus élevée (> 20 eV) dont la position en énergie ne dépend, ni de la nature de l'ion incident, ni de son énergie, est caractéristique de l'élément de la cible. Nous le nommerons pic principal Auger. Ce pic Auger (Figure III-10) apparaît comme dû à la superposition de :

- une base large qui rassemble la presque totalité des électrons Auger et dont le bord haute énergie coïncide avec le maximum d'énergie calculé des électrons Auger ;
- un pic fin dont la largeur à mi-hauteur est de 2eV, et qui se détache sur la base.

C) - Des pics secondaires apparaissent à des énergies fixes par rapport au pic principal Auger. Ils sont situés du côté basse énergie (pertes). Pour quelques éléments, on observe aussi la présence de pics du côté haute énergie.

L'ensemble du pic principal Auger et des pics secondaires rassemble une faible fraction des électrons secondaires (quelques pour cent).

Nous allons maintenant examiner en détail ces structures caractéristiques.

III.1.1. - RESULTATS CONCERNANT LE BERYLLIUM

Pour une collision argon-béryllium (configuration électronique du Be: $1s^2 2s^2$) les diagrammes de corrélation prévoient la possibilité de création de trous dans la couche 1s (Figure III-1) par promotion d'un électron de l'orbitale 1s vers l'orbitale 3p de l'ion argon. Il en est de même pour la collision ion argon-lithium. Nous donnons, figure III-2, le spectre Auger du béryllium pur, obtenu par bombardement d'ion Ar^+ de 60 keV. Un trou étant probable dans le niveau K, les transitions possibles sont du type KV (lorsque la structure de bande intervient) ou KLL dans le cas de niveaux extérieurs quasi-atomiques. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus sur le béryllium sont présentés dans le tableau I, qui donne, en outre, des valeurs d'énergie de pics Auger obtenues par bombardement électronique.

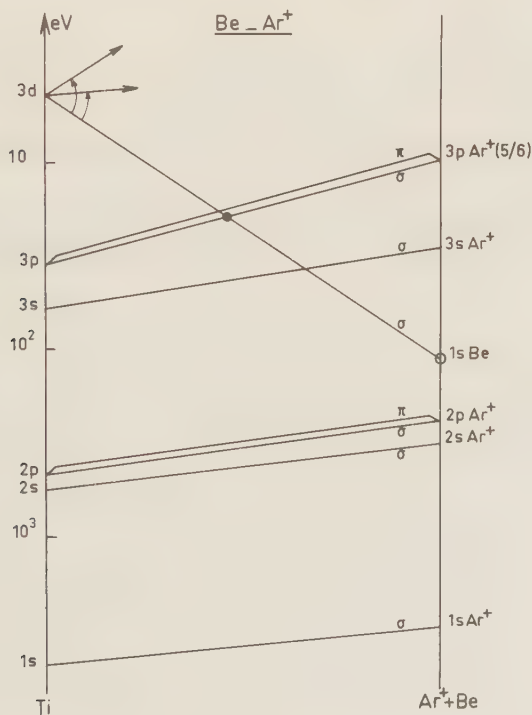


Figure III-1

Diagramme de corrélation
argon - béryllium.

Elé- ments	Niveaux (eV)	Em = K-2 ϕ		KLL		KVV	Autres résultats	
		cal- culé	Exp.	cal- culé	Exp.		Bt. ionique	Bt. Elec- tronique
Li	K=58	51 (1)				47,5 (2)	50 (3)	40 - 49 - 51,8 (4) (5) (6)
Be	K=115 L=9,32	108 (7)	110	96,4	102	102	103 (3)	104-104,5-105 (8) (9) (10)

Tableau I

- (1) Travail de sortie du magnésium $\phi = 3,5$ (Handbook)
 (2) Position du pic Auger du Li dans un échantillon Mg-Li (voir paragraphe III.1.4.)
 (3) VIARIS (1972)
 (4) HARRIS (1968) (KVV du Li dans Li-F)
 (5) LOFGREN (1973)
 (6) CLAUSING (1973) (KLL du Li pur avec des électrons de 2000 eV)
 (7) Travail de sortie du Be $\phi = 3,5$ (Handbook)
 (8) MUSKET (1971) (transition 1s 2p 2p)
 (9) SULEMAN (1971) (KVV du Be évaporé sur support neutre en ultra-vide)
 (10) ZEHNER (1973) (KVV du Be propre).
- ★ Les positions des pics obtenus par bombardement électronique sont toujours mesurées au minimum de la dérivée $dN(E) / dE$.
- ★★ Sauf indications contraires, les valeurs d'énergies des niveaux de l'atome, que nous avons utilisées dans notre mémoire, sont tirées des tables de KRAUSE (1970).

Analysons le tableau I à partir du spectre Auger observé. Le spectre Auger du béryllium peut se décomposer en trois parties : un pic fin à 102eV, qui se détache sur une base large (largeur ~ 25 eV) et une zone très plate entre 70 et 85 eV.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous a amené à attribuer le pic fin à une transition KLL.

L'écart d'énergie entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de cette transition sera justifié ultérieurement.

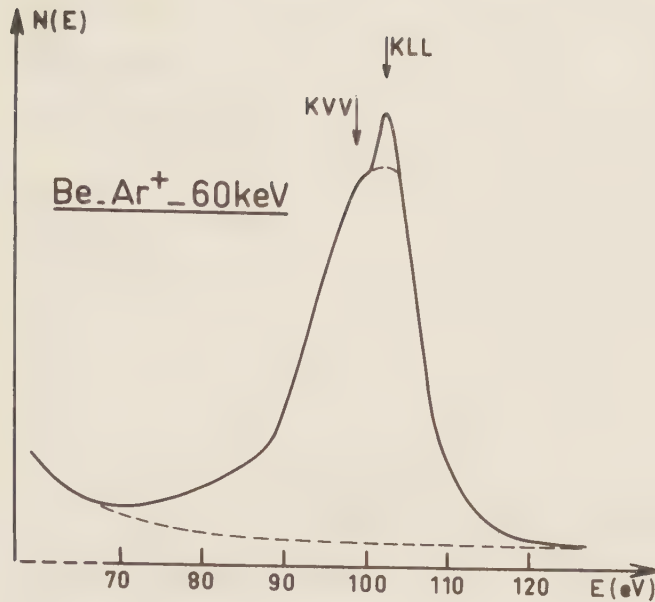


Figure III-2

Distribution d'énergie des électrons Auger dans le béryllium.

La position du maximum de la base (KVV) est sensiblement la même que celle de KLL, soit 102 eV, ce qui situerait le niveau moyen de transition à 3eV en dessous du niveau de Fermi (le niveau moyen de transition définit la position moyenne en énergie des 2 électrons intervenant dans la transition Auger).

Le bord haute énergie des électrons Auger est à 110 eV environ, valeur peu différente de celle qui est calculée, soit $E_m = K - 2\phi = 108$ eV pour le cas du béryllium (E_m : énergie maximum des électrons Auger à l'extérieur du solide). Le maximum de la densité d'états se situe à 3,5 eV du niveau de Fermi ; la largeur de cette distribution est de 11,5 eV (Figure III-3), en accord avec le résultat théorique donné par MUSKET (1971).

Le pic Auger du solide (KVV) est, comme nous l'avons montré au chapitre I, le produit de convolution de la densité d'états de la bande occupée. Dans ces conditions, le pic KVV du béryllium aura une largeur à la base égale à deux fois la largeur de la bande, soit 23 eV, un maximum à 7 eV correspondant à un niveau moyen

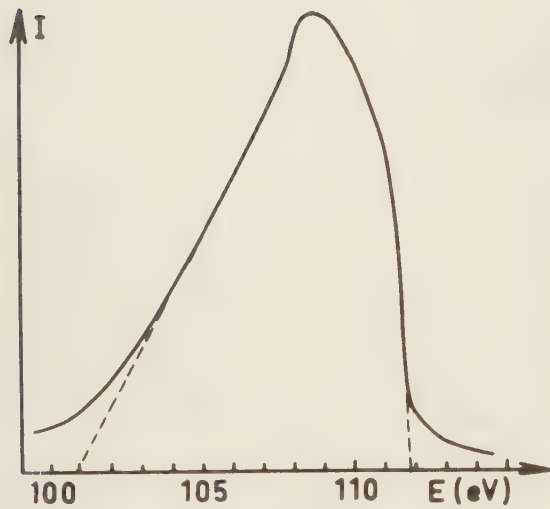


Figure III-3

Spectre d'émission K du Be
(AITA, 1969).

de transition de 3,5 eV et un bord haute énergie calculé $E_m = K - 2 \phi$, soit 108 eV. L'identité de ces résultats avec ceux que nous pouvons déduire du spectre Auger, justifie l'attribution du pic large expérimental à une transition KVV avec le solide.

La troisième partie du spectre, faible et peu définie, pourrait être attribuée à des pertes du pic principal KVV.

Le spectre concernant le pic Auger du lithium sera donné dans le chapitre III.1.4. (composés et alliages) puisque l'échantillon utilisé pour déterminer le pic Auger du lithium est un alliage de magnésium -lithium. La position du pic obtenue est proche de celle donnée par VIARIS (1972) à partir d'un échantillon de lithium pur, bombardé par des ions argon de 10 keV.

III. 1. 2. - SPECTRES DES ELEMENTS DE LA 3ème LIGNE

Nous présenterons, dans ce paragraphe, les résultats concernant le magnésium, l'aluminium et le silicium ; le phosphore et le soufre seront étudiés dans le chapitre réservé aux composés, les échantillons ayant servi à leur étude étant des composés du type III-V.

Les diagrammes de corrélation des éléments de la 3ème ligne, bombardés par des ions argon, prévoient la possibilité de création de trous dans la couche L_{23}

(2p). Nous présentons, à titre d'exemple, le diagramme argon - magnésium (Figure III-4). Dans ce diagramme, les orbitales $2p\sigma$ et $2p\pi$ peuvent conduire à la pro-

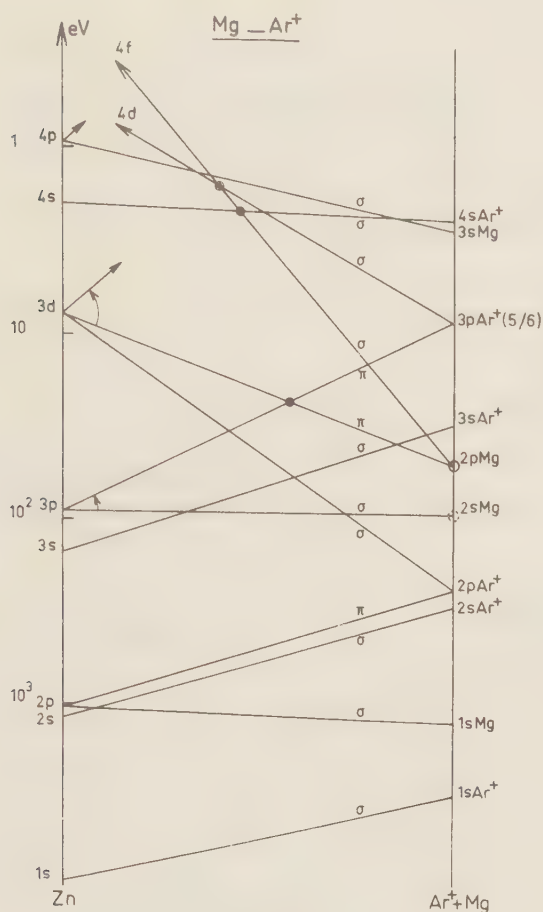


Figure III-4

Diagramme de corrélation
argon - magnésium.

motion d'un électron vers des orbitales extérieures : soit par couplages radiaux , soit par couplages rotationnels . En outre, il y a une faible probabilité de créer un trou dans la couche 2s de ces éléments par un seul couplage rotationnel ($2s\sigma - 3p\pi$). Nous devons donc nous attendre à des électrons Auger du type L_{23}^{MM} ou L_{23}^{VV} . C'est bien ce que montrent les spectres en accord avec les conclusions déduites de ces diagrammes .

A .- SPECTRE AUGER DU MAGNESIUM

Les résultats concernant le spectre d'énergie des électrons secondaires du magnésium (Figure III-5) sont résumés dans le tableau II. Nous donnons également

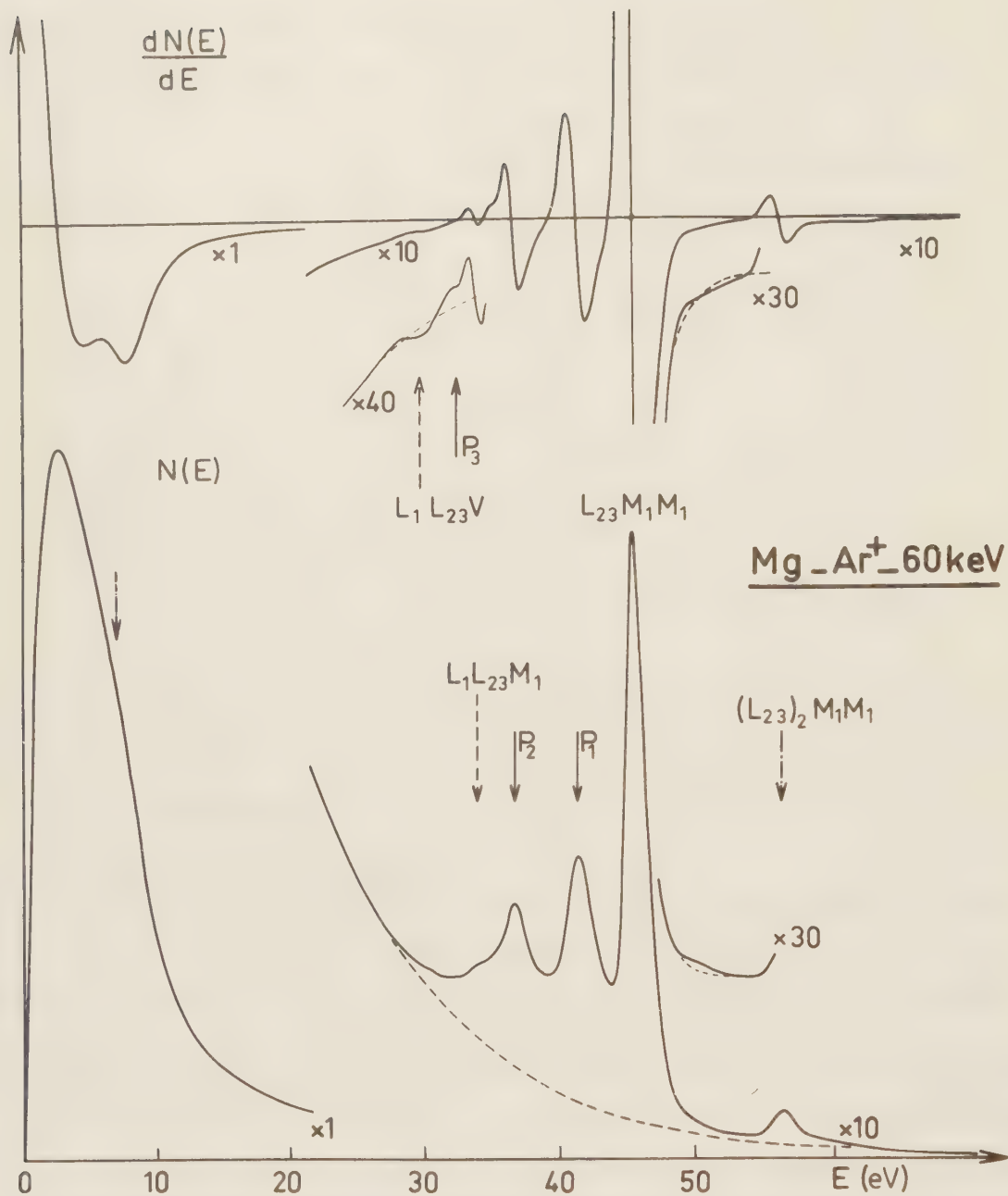


Figure III-5

Spectre d'énergie des électrons secondaires du magnésium.

des valeurs de transition Auger obtenues par d'autres auteurs, soit par bombardement électronique, soit par bombardement ionique.

Analysons d'abord l'origine des pics fins apparents sur le spectre. Le pic le plus intense dont le maximum est situé à 45,5 eV, est interprété comme une transition Auger $L_{23}M_1M_1$ faisant intervenir le niveau extérieur quasi-atomique M_1 .

Niveaux (eV)	A T T R I B U T I O N D E S P I C S								Observa- tions
	Em(L ₂₃)VV	L ₂₃ VV	L ₂₃ M ₁ M ₁	L ₁ L ₂₃ V	L ₁ L ₂₃ M ₁	P ₁	P ₂	(L ₂₃) ₂ M ₁ M ₁	
L ₁ =92	Cal. Exp.	Exp.	Cal. Exp.	Exp.	Cal. Exp.				
L ₂₃ =54	47 (1)		39 45,5	30,5	33,5 34	41,5	37	56	
M ₁ =7,65	49 (2)	44 (2)				40 (2)	35 (2)		Bombarde- ment ionique
		46 (3)		37,5 (3)				60,5 (3)	Bombar- dement électro- nique
		45,5 (4)		35 (4)				59 (4)	
		45 (5)		35 (5)				58,5 (5)	
		45,5 (6)						58 (6)	

Tableau II

- (1) Travail de sortie du magnésium $\phi = 3,5$ eV (Handbook)
- (2) VIARIS (1972) (l'auteur note le pic intense à 44 eV: L₂₃M₁M₂)
- (3) GUENNOU (1973)
- (4) JENKINS (1972)
- (5) SULEMAN (1973)
- (6) LOFGREN (1973).

Les pics notés P_1 et P_2 sur la figure III-5, situés respectivement à 41,5 eV et 37 eV, correspondent à des électrons $L_{23} M_1 M_1$, ayant subi des pertes dont la nature sera précisée à la fin de ce chapitre.

Du côté haute énergie, le pic situé à 56 eV est attribué à une transition Auger, à partir du niveau L_{23} déplacé par double ionisation. Nous le notons $(L_{23})_2 M_1 M_1$.

Enfin, l'épaule relevé à 34 eV est dû à une transition Coster Krönig $L_1 L_{23} M_1$ entre les sous-couches L et le niveau extérieur M_1 .

En ce qui concerne la base large due aux électrons Auger $L_{23} VV$, le spectre d'émission de rayons X (série L) du magnésium (Figure III-6) nous indique que sa largeur devrait être de l'ordre de 14 eV à partir du bord haute énergie (sensiblement à 48 eV). La zone ainsi définie, dans le cas du magnésium (48 eV - 34 eV) est

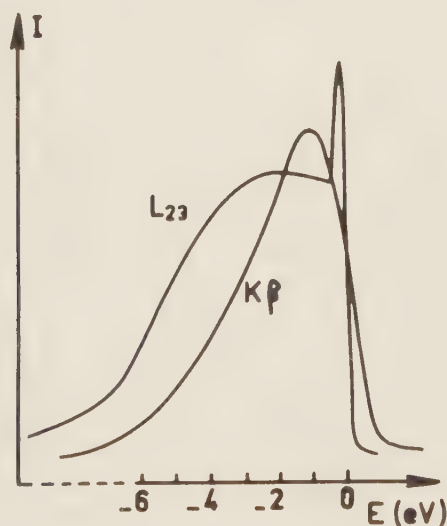


Figure III-6

Spectres d'émission K et L du magnésium (SENEAUD, 1971).

une zone complexe et les pics étroits masquent la distribution correspondant aux électrons Auger KVV. Notons que, par bombardement électronique, la position du pic $L_{23} VV$, donnée par différents auteurs, se situe autour de 44 eV (les positions données dans le tableau II correspondant au minimum de la dérivée $dN(E)/dE$).

L'épaule à 43,5 eV, apparaissant sur la dérivée de la distribution (Figure III-5) pourrait correspondre au maximum du pic $L_{23} VV$.

Sur ce même spectre, le pic à 30,5 eV correspond à une transition Coster Krönig $L_1 L_{23} V$; sa position est en accord avec la valeur calculée.

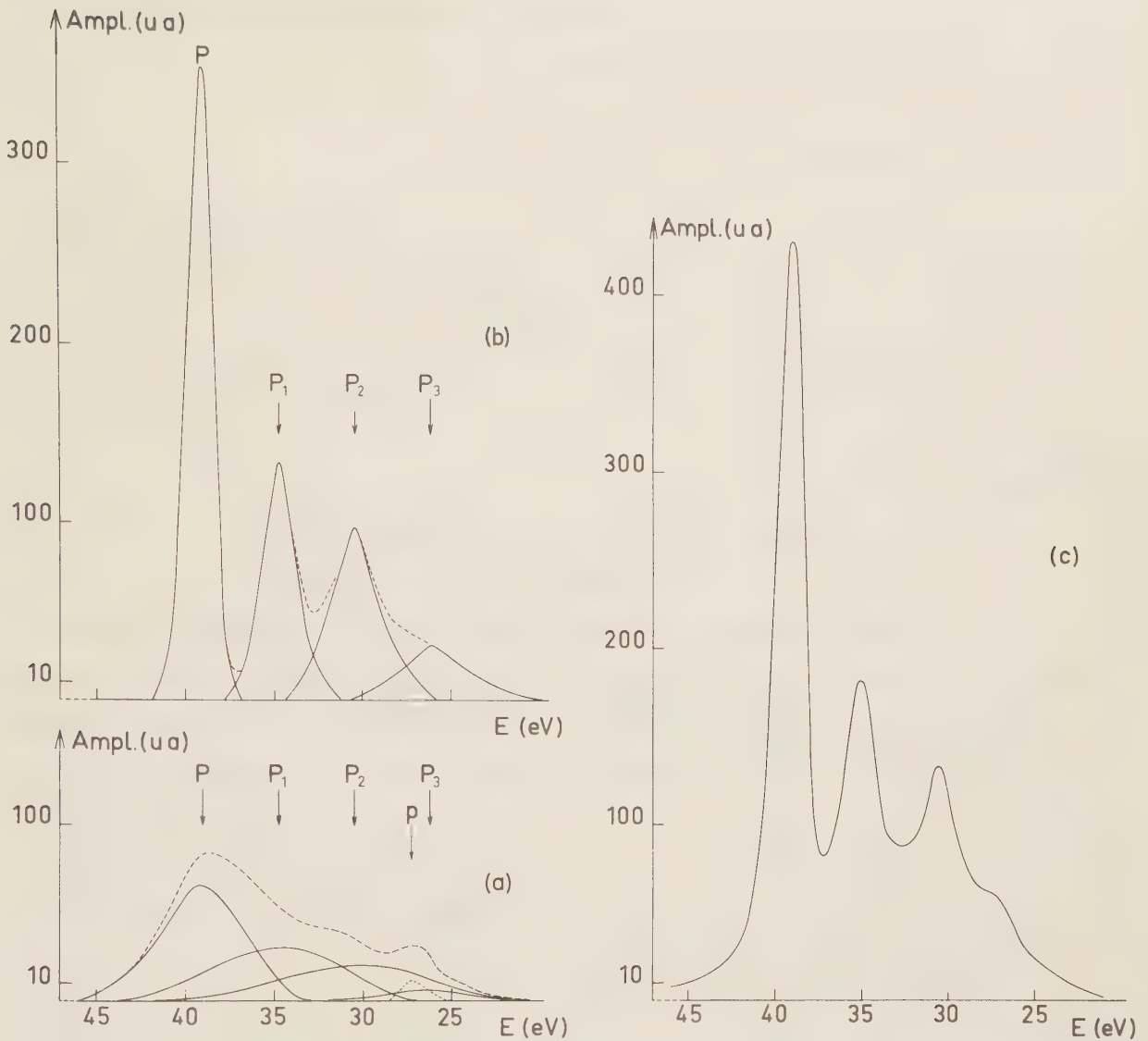


Figure III-7

Recomposition d'un spectre Auger de magnésium

a) Contribution du solide $L_{23}VV(P)$ et $L_1L_{23}V(p)$;

P_1, P_2, P_3 : pertes subies par les électrons $L_{23}^{1VV} \cdot L_{23}^{1V}$. L'amplitude et la largeur de ces pertes ont été données en tenant compte du spectre expérimental.

b) Contribution du niveau quasi-atomique M_1 : $L_{23}M_1M_1(P)$ et pertes associées P_1, P_2, P_3

c) Somme des deux contributions précédentes. Ce spectre est superposable au spectre expérimental auquel on a soustrait le fond continu.

Du côté haute énergie du pic principal Auger, le faible épaulement apparaissant autour de 50 eV n'est pas interprété.

Remarque :

Pour illustrer la coexistence de transitions relatives au solide (base large) et de transitions faisant intervenir les niveaux extérieurs quasi-atomiques (pics fins) nous avons reconstruit graphiquement le spectre Auger du magnésium. La base large a été obtenue par calcul numérique (produit de convolution du spectre d'émission X, série L) et le pic fin par différence pondérée entre le pic principal Auger expérimental et cette base (Figure III-7).

B.- SPECTRE AUGER DE L'ALUMINIUM

Le spectre d'énergie des électrons secondaires de l'aluminium bombardé par des ions argon de 60 keV, est donné sur la figure III-8. Il est très proche de celui du magnésium mais les détails sont plus nombreux, un électron de la couche extérieure 3p pouvant être responsable de transitions supplémentaires. L'analyse de ce spectre est condensée dans le tableau III avec d'autres résultats concernant l'effet Auger de l'aluminium, soit par bombardement ionique (une seule équipe, autre que la nôtre, travaille dans ce domaine), soit par bombardement électronique où les résultats sont beaucoup plus nombreux, en particulier, ces dernières années.

Dans le spectre Auger de l'aluminium, l'épaulement à 66,5 eV est attribué à une transition $L_{23}VV$. Notons que cette valeur est en accord avec les valeurs des pics Auger obtenues par bombardement électronique. Par ailleurs, le maximum de la densité d'états de l'aluminium (Figure III-9) donné par BAER (1973) laisse prévoir un pic Auger présentant un maximum à environ 2eV du bord haute énergie. Le maximum d'énergie calculé des électrons Auger pour cette transition étant de 69 eV (cette valeur est en accord avec nos résultats expérimentaux) le maximum du pic Auger $L_{23}VV$ se situerait à 67 eV.

Le pic fin le plus intense, à 63 eV, est attribué à une transition du type $L_{23}M_1M_{23}$. L'écart d'énergie entre cette valeur et la valeur calculée pour cette transition est de 2,5 eV, donc plus faible que dans le cas du magnésium.

L'épaulement à 59,5 eV correspond à une transition $L_{23}M_1M_1$; les transitions du type $L_{23}M_{23}M_{23}$ sont très peu probables puisque deux électrons 3p sont nécessaires pour assurer le processus complet.

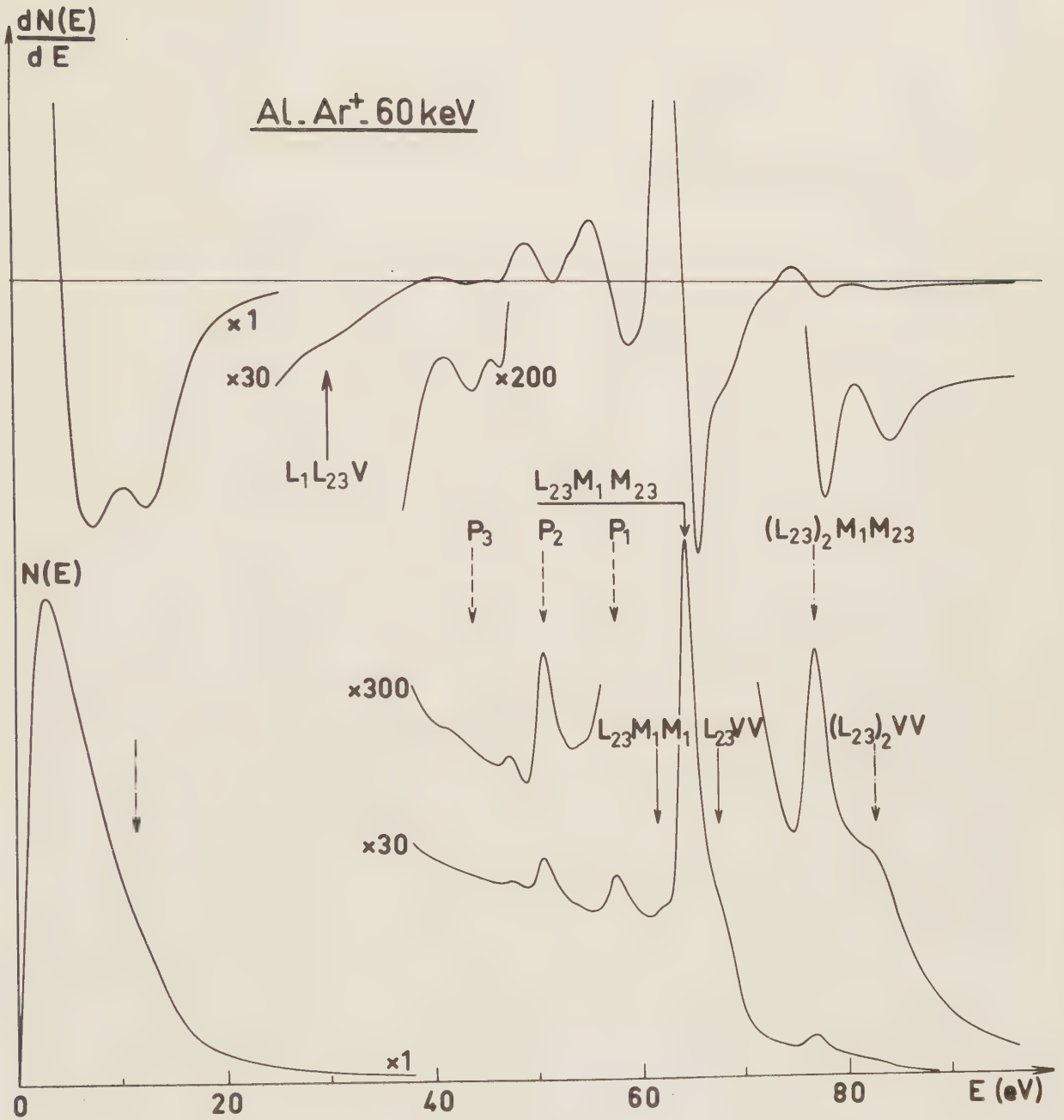


Figure III-8

Spectre d'énergie des électrons secondaires de l'aluminium.

Niveaux (eV)	ATTRIBUTION DES PICS										Observations
	Em(L ₂₃ VV)		L ₂₃ M ₁ M ₂₃		L ₂₃ M ₁ M ₁		L ₂₃ VV	P ₁	P ₂	(L ₂₃) ₂ M ₁ M ₂₃	(L ₂₃) ₂ VV
	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.					
L ₁ =121	69 (1)	70	60,5	63	56	59,5	66,5	56	49	75,5	81,5
L ₂₃ =77		69 (2)					63,5 (2)	56,5 (2)	49,5 (2)		
M ₁ =10,6							67 (3)			82 (3)	
M ₂₃ =6										83 (4)	
							70 (5)			84,5 (5)	
											bombardement ionique
											bombardement électronique

Tableau III

- (1) Travail de sortie de l'aluminium $\phi = 4$ eV (Handbook)
 (2) VIARIS (1972) (l'auteur note le pic principal à 63,5 eV: L₂₃ M₁ M₂)
 (3) SULEMAN (1971)
 (4) JENKINS (1971)
 (5) GUENNOU (1973).

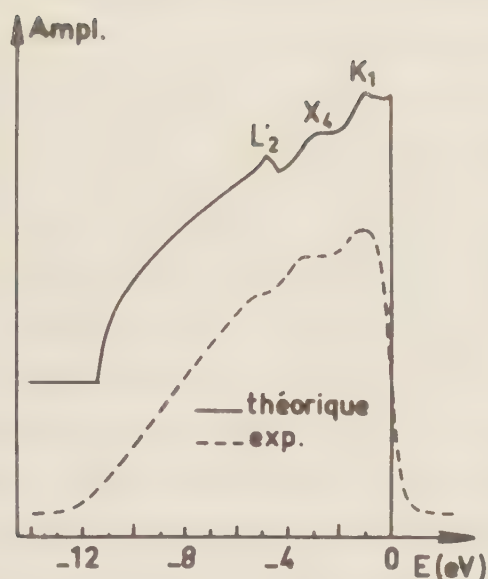


Figure III-9

Densité d'états de l'aluminium
(BAER, 1973).

Nous attribuons le pic large, peu intense, situé autour de 30 eV, à une transition du type Coster Krönig faisant intervenir les niveaux L_1 et L_{23} . De nombreux auteurs signalent la même transition par bombardement électronique (QUINTO, 1971). Le rendement Coster-Krönig ($L_1 \rightarrow L_{23}$) étant élevé, comme nous l'avons déjà signalé, il est normal de ne pas observer de transitions L_1VV , d'autant que la probabilité de créer des trous sur L_1 est faible.

Les électrons Auger $L_{23} M_1 M_{23}$ et $L_{23} M_1 M_1$ subissent des pertes de 7 eV relevées sur nos spectres respectivement à 56 eV, 49 eV, 52,5 eV et 45,5 eV. La perte de 7 eV, relative au pic $L_{23}VV$ coïncide avec le pic $L_{23}M_1M_1$.

Comme dans le cas du magnésium, nous attribuons les 2 pics, côté haute énergie de $L_{23}M_1M_{23}$, à des transitions Auger, avec des niveaux profonds déplacés par double ionisation. Nous les notons $(L_{23})_2 M_1 M_{23}$ à 75,5 eV et $(L_{23})_2 VV$ à 81,5 eV.

C.- SPECTRE AUGER DU SILICIUM

Le spectre Auger du silicium bombardé par des ions argon de 60 keV (Figure III-10) est assez différent de celui des deux éléments précédents, magnésium et aluminium ; en particulier la sous-structure est plus importante. Les résultats relevés sur ce spectre sont portés dans le tableau IV.

Sous les pics fins du spectre du silicium, apparaît la sous-structure L_{23}^{VV} ; le maximum d'énergie de ces électrons est en accord avec le calcul. L'épaulement très net à 91 eV est attribué à la contribution de l'un des pics de la densité d'états.

On trouve de très nombreux résultats concernant la densité d'états du silicium, soit des résultats expérimentaux (émission X), soit des résultats de calcul. Nous donnons (Figure III-11) la densité d'états de la bande de valence du silicium proposée par WEICH (1971). Trois pics constituent essentiellement cette distribution de 13 eV de large. L'épaulement que nous observons sur nos spectres à 91 eV pourrait correspondre à un de ces maximums, car le niveau moyen de la transition L_{23}^{VV} dans nos distributions d'énergie est de 2,5 eV et il coïncide sensiblement avec le maximum le plus près du niveau de Fermi dans la densité d'états. Les deux autres maximums n'apparaissent pas sur nos distributions du fait de la présence des pics fins. La largeur totale de la sous-structure L_{23}^{VV} est de l'ordre de 26 eV et, par conséquent, le nombre d'électrons L_{23}^{VV} est très important compte tenu de l'amplitude du pic visible à 91 eV. Il est intéressant de signaler l'interprétation d'un spectre de silicium sous bombardement électronique, donnée par Mc GUIRE (1971). Celui-ci considère, dans la bande de valence, trois niveaux participant à l'émission Auger pour justifier des pics situés sur ses spectres à 87 eV, 84 eV et 79 eV ; il situe le premier niveau d'émission à 2,5 eV du haut de la bande de valence.

Etant donné qu'il est possible de créer des trous dans le niveau L_1 du silicium, par bombardement ionique, nous attribuerons le pic large à 45 eV à une transition Coster Krönig $L_1 L_{23}^V$. Par bombardement électronique, TAYLOR (1969) interprète un pic à 42 eV par une transition du même type.

Les pics fins situés respectivement à 85 eV et 81 eV, sont attribués à des transitions quasi-atomiques entre un trou dans la sous-couche L_{23} et les deux niveaux extérieurs M_1 et M_{23} ; ces pics sont notés respectivement $L_{23}^{M_1 M_{23}}$ et $L_{23}^{M_1 M_1}$. Les écarts de position des pics par rapport aux valeurs calculées sont faibles et correspondent à des différences de l'ordre de 1 eV pour les niveaux participant à la transition par rapport aux niveaux donnés dans les tables.

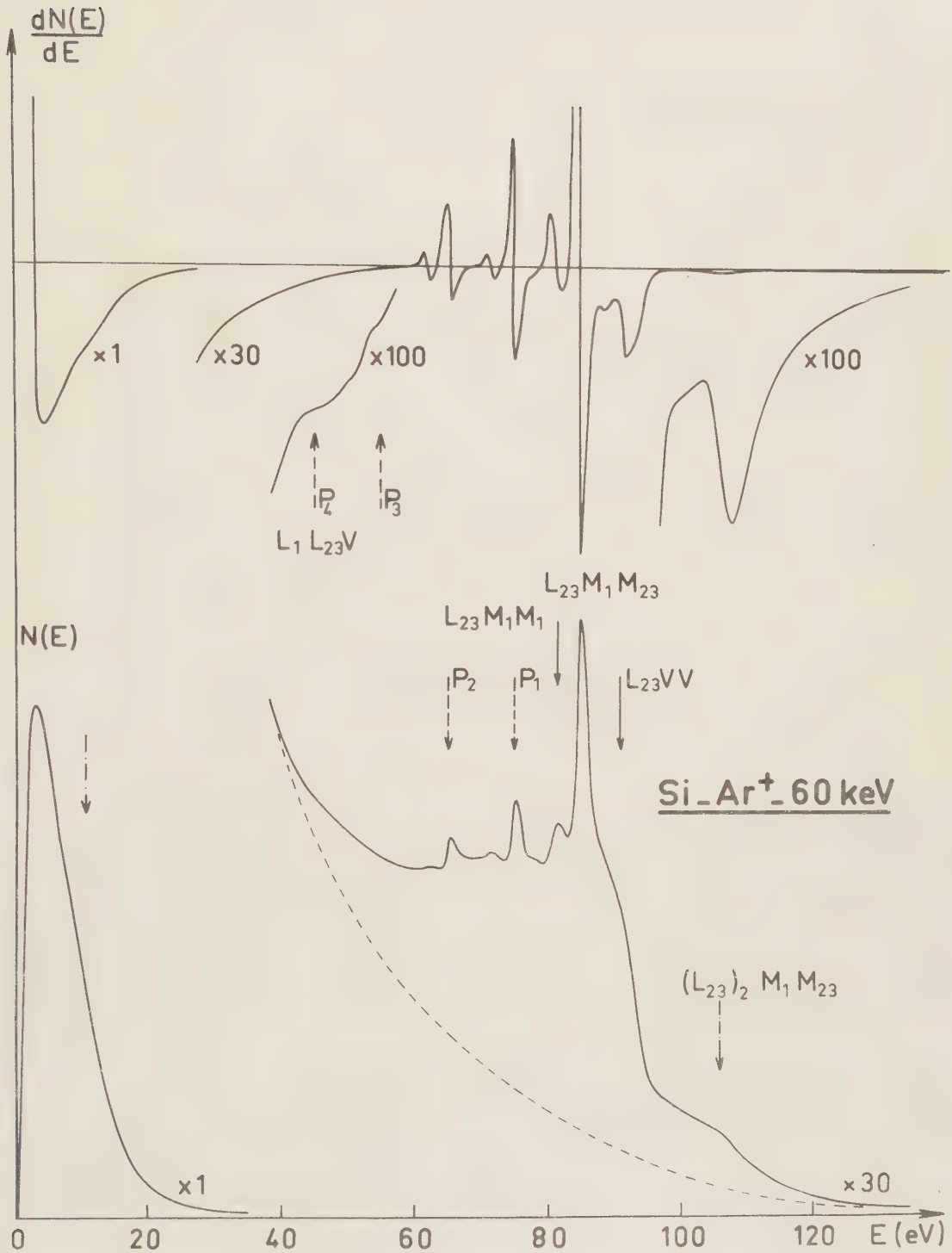


Figure III-10

Spectre d'énergie des électrons secondaires du silicium.

Niveaux (eV)	ATTRIBUTION DES PICS							Observations
	Em($L_{23}VV$)	$L_{23}M_1M_{23}$	$L_{23}M_1M_1$	$L_{23}VV$	$L_1L_{23}V$	P_1	P_2	
$L_1=154$	Cal. Exp.	Cal. Exp.	Cal. Exp.					
$L_{23}=104$	96 97 (1)	82,5 85	77 81	91	45	75	65	105
$M_1=13,5$	94 (2)			87 (2)		77 (2)	65 (2)	bombardement ionique
$M_{23}=8$				91 (3) 87 (4) 92 (5) 92 (6)	34 (3) 42 (4) 44 (5) 44 (6)			106 (3) 103 (4) 107 (5)
								bombardement électronique

Tableau IV

- (1) Travail de sortie de silicium $\phi = 4$ eV (Handbook)
- (2) VIARIS (1972) (l'auteur attribue le pic à 87 eV à une transition $L_{23}M_1M_2$)
- (3) BISHOP (1969)
- (4) TAYLOR (1969) (ces valeurs sont données pour la dérivée nulle)
- (5) CHANG (1971)
- (6) JENKINS (1972).

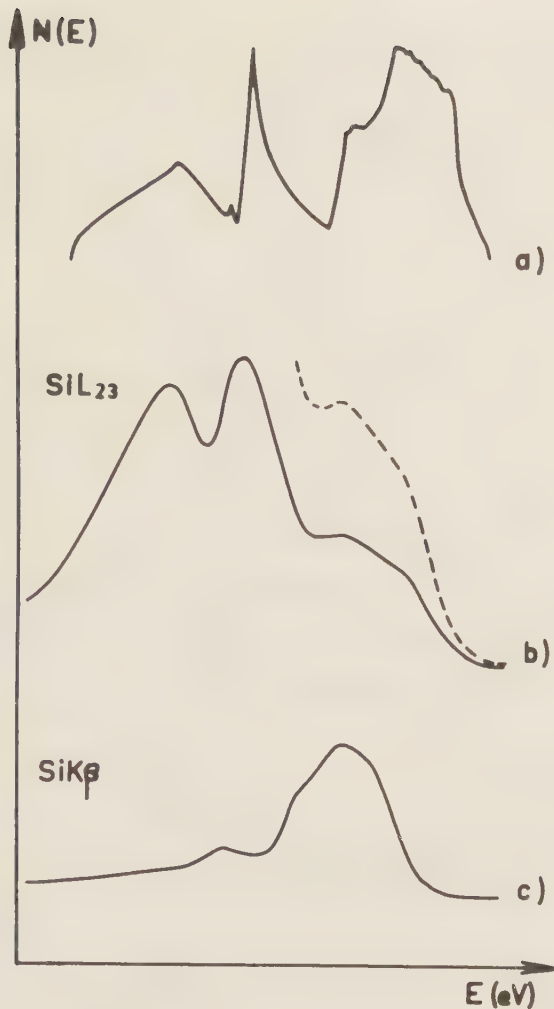


Figure III-11

Structure de la bande de valence du silicium (WEICH, 1971)

a) Densité d'états calculée

b) Bande d'émission L_{23} (expérimentale)

c) Bande d'émission K (expérimentale).

Les maximums $P_1 = 75$ eV et $P_2 = 65$ eV correspondent à des pertes de 10 eV subies par les électrons $L_{23}M_1M_{23}$; les pertes subies par les électrons $L_{23}M_1M_1$ sont également visibles. Deux pertes de $L_{23}M_1M_{23}$ de 10 eV et d'intensité plus faible sont relevées uniquement sur la dérivée de la distribution à 55 eV et 45 eV. On peut également noter une perte de 7 eV, relative au pic fin intense et responsable de l'épaulement situé à 78 eV.

Comme dans les éléments précédemment étudiés de la troisième ligne, on observe, dans le spectre du silicium, un pic haute énergie ($L_{23}M_1M_{23}$) dû à un phénomène de double ionisation du niveau profond L_{23} .

- Remarque

Le silicium a un comportement particulier au cours du bombardement ionique; le spectre se stabilise au bout d'une heure d'irradiation environ. La modification de ce spectre en fonction du temps est rapportée sur la figure III-12. On note une évo-

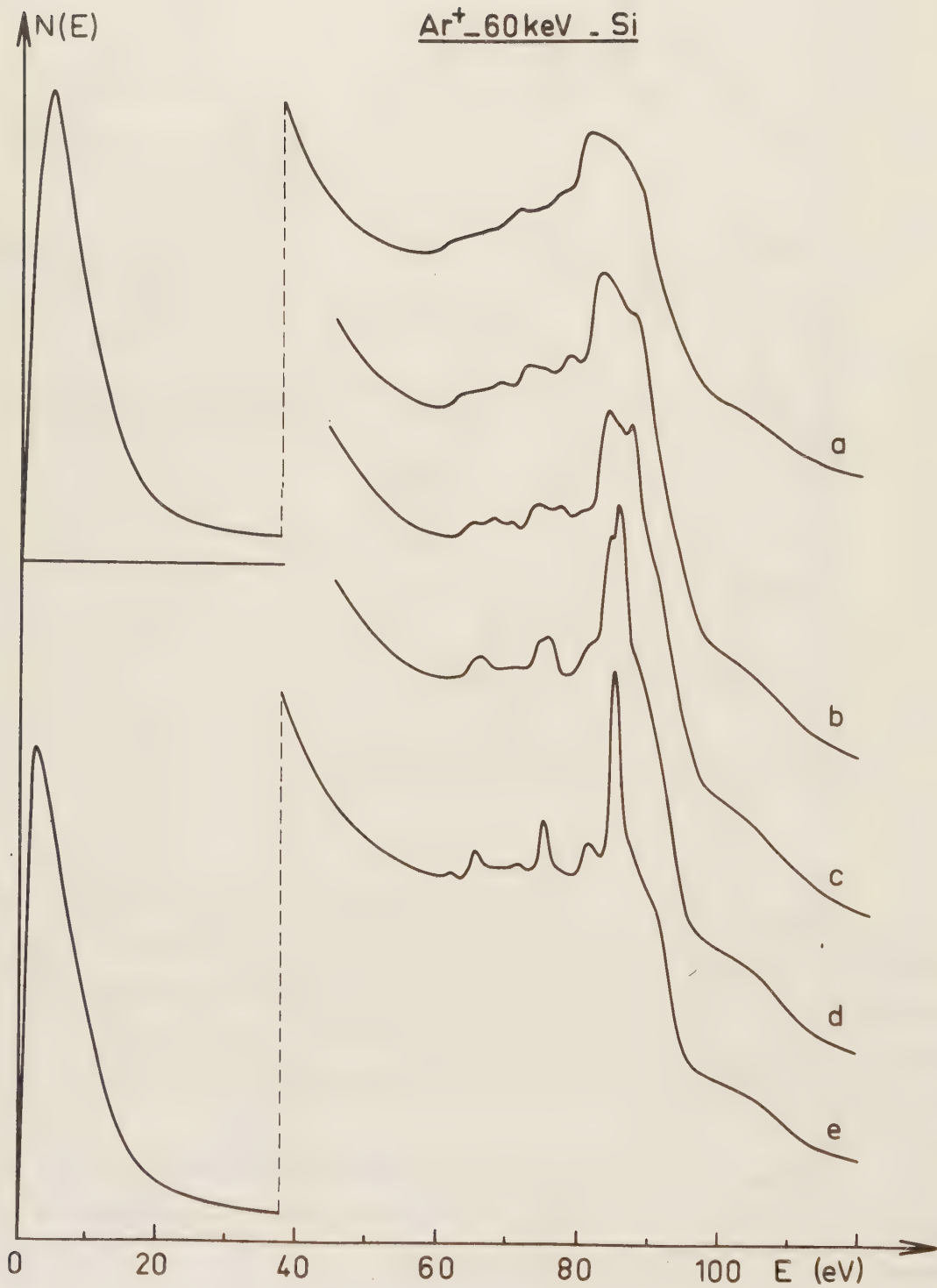


Figure III-12

Evolution du spectre du silicium au cours du bombardement ionique. Les courbes a, b, c, d, e correspondent à des intervalles de temps de 15 minutes.

lution de la forme du spectre où les pics s'affinent de plus en plus ; simultanément, le pic le plus intense se déplace vers les hautes énergies (environ 5 eV) ; les pics de pertes qui l'accompagnent conservent la même équidistance de 10 eV.

Nous avons tenté d'expliquer ce phénomène en nous référant aux résultats obtenus dans notre groupe , concernant l'influence de la température sur l'émission secondaire (FONTBONNE, 1970) et la pulvérisation cathodique des semi-conducteurs (à paraître). A température ordinaire, le bombardement ionique crée une couche amorphe à la surface des échantillons. Or, les densités d'états, dans le cas de cibles amorphes présentent une structure très plate par rapport à la structure observée dans le cas de cibles cristallines (THORPE, 1971 et LEY, 1972).

L'évolution observée du spectre du silicium pourrait être due à un réarrangement progressif du réseau cristallin par échauffement local de l'échantillon dû à l'apport d'énergie du faisceau. Ce réarrangement a, en effet, été mis en évidence pour une température bien définie de la cible semi-conductrice.

D.- COMPARAISON DES STRUCTURES AUGER OBTENUES PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE ET PAR BOMBARDEMENT IONIQUE

Parmi les métaux et semi-conducteurs étudiés, par bombardement ionique, le magnésium, l'aluminium et le silicium sont ceux qui ont le rendement Auger le plus élevé ; c'est pour ces éléments que les spectres obtenus présentent le plus de détails et la meilleure définition. Nous avons choisi le spectre du silicium pour le comparer aux résultats obtenus sous bombardement électronique.

Quoique les résultats concernant l'émission d'électrons Auger émis par bombardement électronique soient très nombreux , peu d'expérimentateurs se sont intéressés aux transitions Auger de faible énergie (autour de 100 eV) et à la structure fine des pics correspondants. Dans le cas du silicium, tous les résultats obtenus par bombardement électronique, sont identiques à ceux présentés par MULARIE (1970). La figure III-13 donne les éléments de cette comparaison :

- (a) et (b) montrent les spectres de la dérivée $dN(E) / dE$ obtenus par bombardement électronique (a) et ionique (b) ;
- (c) et (d) montrent les spectres $N(E)$; celui qui correspond au bombardement d'électrons (c) est déterminé par intégration électronique de (a) ; celui qui correspond au bombardement ionique (d) a été obtenu directement.

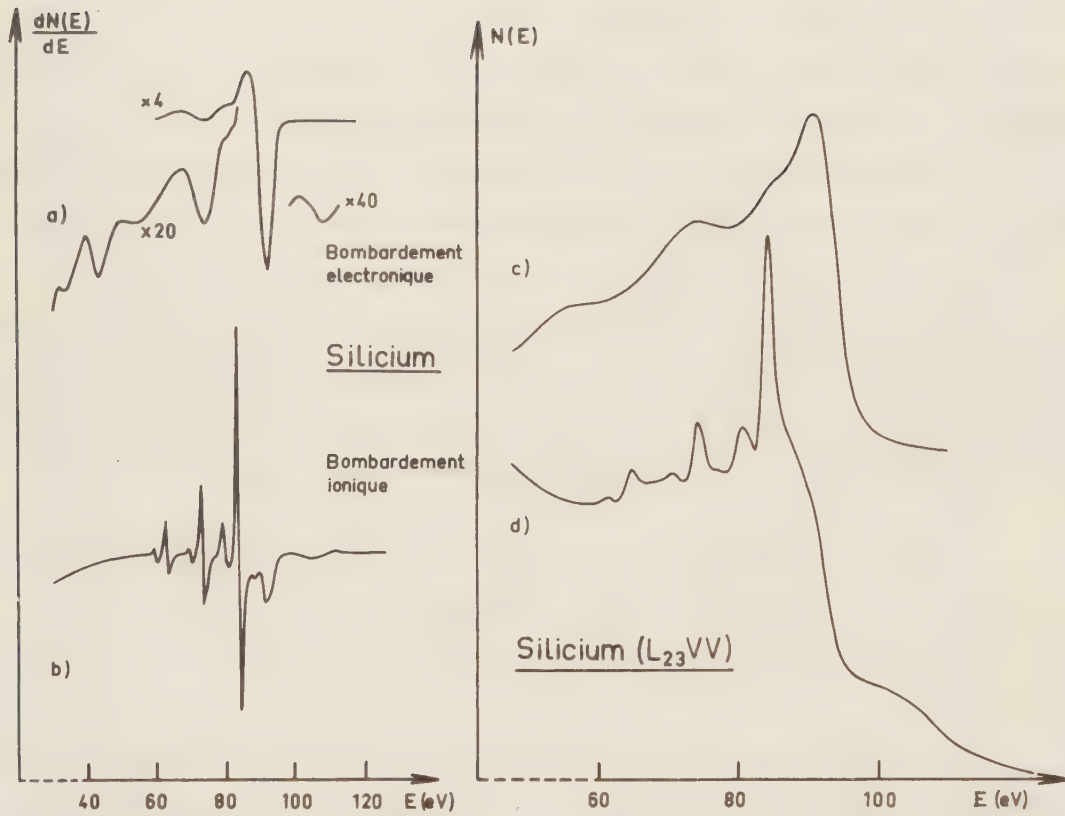


Figure III-13

Comparaison des spectres Auger obtenus par bombardement électronique (MULARIE, 1970) et par bombardement ionique (nos résultats), d'une cible de silicium.

(a) et (b) : dérivée $dN(E) / dE$

(c) et (d) : spectre $N(E)$.

Nous avons superposé les spectres en faisant coïncider les bords haute énergie du pic principal Auger ; les amplitudes sont arbitraires. L'aspect de ces distributions est très différent. L'épaule à 91 eV apparaissant sur le spectre

(Figure III-13 d - bombardement ionique) coïncide sensiblement avec le maximum du pic principal Auger obtenu par bombardement électronique (Figure III-13c). Dans ce cas, les pics Auger sont interprétés, en général, par des transitions du type $L_{23}VV$ faisant intervenir la bande de valence du solide, ce qui est en accord avec l'interprétation que nous avons proposée. Notons que ces transitions conduisent à des largeurs de pics importantes (15 à 25 eV).

Les structures observées sur les courbes de distribution obtenues par bombardement ionique sont plus fines que celles des spectres Auger, obtenues par bombardement d'électrons. On peut rechercher l'origine des différences qui apparaissent sur ces spectres dans la nature des chocs primaires, qui, seule, diffère dans le processus. En effet, au cours de l'interaction ion - solide, des atomes sont déplacés et l'on peut penser que des électrons sont émis par des atomes en déplacement. Le comportement de ces atomes en mouvement est proche de celui des atomes libres et, pour ces particules, le modèle de bande n'est plus valable. Les transitions Auger relatives à ces atomes feront intervenir des niveaux externes quasi-atomiques, donnant naissance à des pics Auger fins.

E.- SPECTRES AUGER EN PRESENCE D'OXYGENE

a) Cas du bombardement électronique

La spectroscopie A.E.S. est une méthode d'analyse, non seulement sensible à la composition élémentaire de la surface, mais aussi aux effets chimiques (atomes étrangers liés chimiquement avec les atomes de la surface). Ces effets se traduisent par des différences de position en énergie, de forme et d'intensité dans les pics Auger. Les valeurs des pertes d'énergie sont aussi sensibles à ces changements.

L'évolution des spectres Auger obtenus à partir de cibles en présence d'oxygène a fait l'objet de nombreuses publications, surtout en ce qui concerne le déplacement des pics Auger vers les faibles énergies. Ainsi, SALMERON (1972) met en évidence un déplacement du pic $L_{23}VV$ du silicium au cours du bombardement, attribué à la modification par le faisceau incident, d'une couche superficielle d'oxyde. Pour la même transition dans le vanadium, FIERMANS (1971) trouve un écart de quelques électrons-volts entre le pic Auger du métal propre et celui de l'oxyde. Dans le cas du tantale oxydé, la raie Auger NNN peut se déplacer de 1,5 eV, tandis que pour l'oxyde Ta_2O_5 , l'écart d'énergie pour le même pic peut atteindre 6eV (HAAS, 1972). Signalons toutefois que certains expérimentateurs ne détectent aucun déplacement entre le pic Auger du métal propre et celui du métal oxydé.

Le comportement du silicium oxydé est expliqué par JOYCE (1971) à partir d'un modèle semblable à celui de QUINTO (1971). Ces auteurs expliquent la position du pic Auger de l'oxyde par une transition croisée entre un trou dans le niveau profond

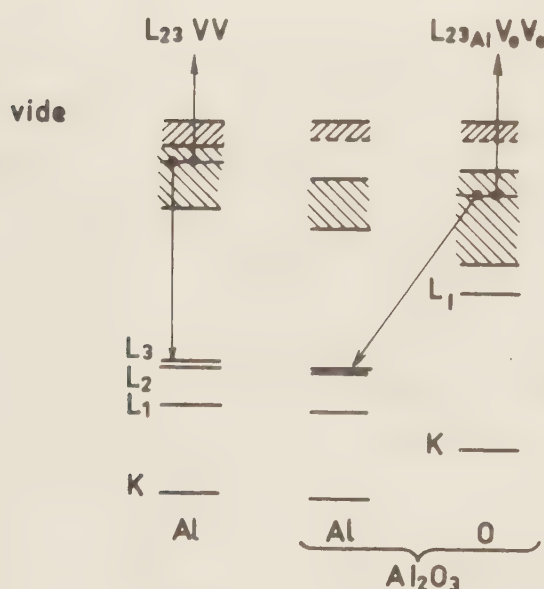


Figure III-14

Diagramme d'énergie de l'aluminium métal et de l'aluminium et de l'oxygène dans Al₂O₃.

du métal et deux électrons de valence de l'oxygène (Figure III-14). Plus récemment, SULEMEN (1973) met en évidence sur des spectres Auger obtenus à partir de films de magnésium oxydé par l'atmosphère résiduelle de l'enceinte, un effet chimique dû à la chimisorption de l'oxygène. Au cours de l'oxydation, contrôlée par l'augmentation de l'amplitude du pic KLL de l'oxygène, un pic relatif à l'oxyde prend naissance à une énergie plus faible que celle du pic L₂₃VV du métal propre. Au cours de l'admission d'oxygène, l'amplitude du pic de l'oxyde augmente, tandis que celle du pic métal diminue jusqu'à s'annuler.

En ce qui concerne les pertes par excitation de plasmons de surface, POWELL (1960) signale qu'au cours de l'admission d'oxygène sec dans l'enceinte, les pics de pertes relatifs à une surface propre disparaissent au profit de pics de pertes de plus faible énergie.

Valeurs de pertes en eV :

	(1)	(2)
Mg	7,1	4,9
Al	10,3	7,1
Si	7,2	3,7

(1) surface propre

(2) surface oxydée

b) Cas du bombardement ionique

Avec des densités ioniques de bombardement de $10 \mu\text{A}/\text{mm}^2$, VIARIS (1972) montre expérimentalement que lorsque la pression d'oxygène augmente dans l'enceinte (de 10^{-7} à 210^{-5} torr), l'amplitude du spectre Auger (Mg et Al) diminue jusqu'à s'annuler. Il justifie la disparition des pics par l'effet d'écran de la charge électronique de surface. Le coefficient d'émission secondaire est plus élevé pour l'oxyde que pour le métal, la charge électronique dans le cas de l'oxyde est donc plus importante. En outre, l'auteur n'observe aucun déplacement en énergie des pertes accompagnant le pic Auger.

Pour notre part, nous avons étudié l'influence de l'oxygène sur une cible de silicium bombardée par des ions argon de 60 keV. Dans une enceinte, dont la pression initiale était de 10^{-7} torr ; nous avons augmenté la pression résiduelle jusqu'à 10^{-5} torr par admission d'oxygène sec. La figure III-15 donne un aspect comparatif des spectres enregistrés avant et après admission d'oxygène. Nous ne notons pas de diminution sensible de l'amplitude des pics Auger contrairement aux résultats de VIARIS. Etant donné les densités de courant que nous utilisons (10 fois supérieures à celles de VIARIS), l'évolution de la surface des échantillons (100 couches arrachées par seconde) semble limiter considérablement l'adsorption de l'oxygène. Ceci pourrait expliquer l'insensibilité relative de nos cibles à la présence d'oxygène dans l'enceinte. Les spectres ne mettent pas non plus en évidence de changements ni dans la position des pics Auger, ni dans la valeur des pertes. Une seule différence apparaît dans les spectres comparés (Figure III-15) : la forme du fond continu. Cette variation peut être due à l'augmentation du nombre d'électrons tertiaires formés sur le collecteur ; celui-ci est en effet devenu une surface oxydée dont le coefficient d'émission électronique est beaucoup plus important.

Cette expérience semble confirmer l'hypothèse selon laquelle nos conditions expérimentales (densité de courant et pression résiduelle) nous permettent de conserver des surfaces "propres".

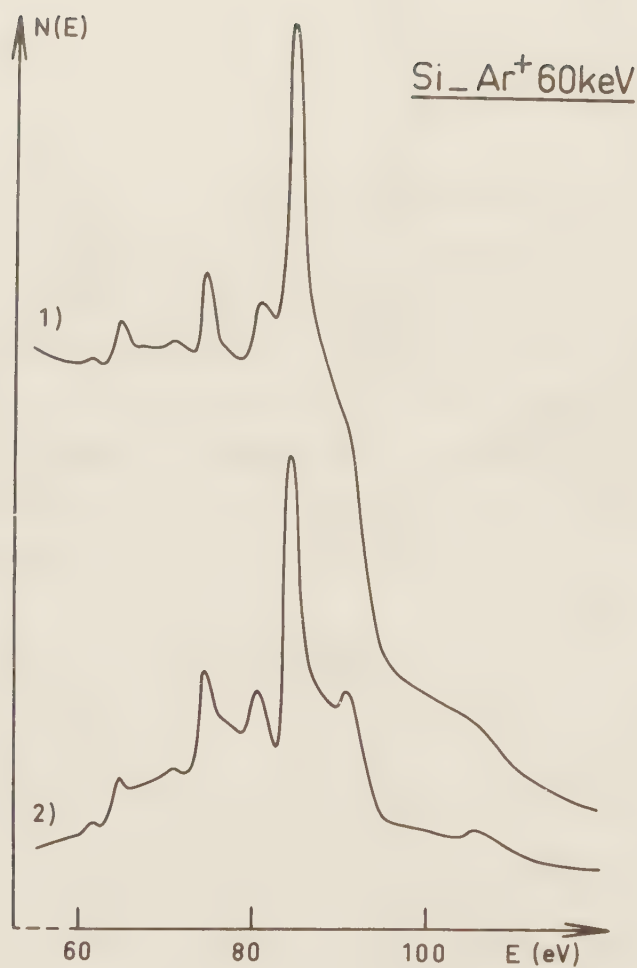


Figure III-15

Spectre Auger du silicium ($\text{Ar}^+ - 60\text{keV}$)

(1) pression résiduelle $< 10^{-7}$ torr

(2) pression d'oxygène 10^{-5} torr.

F.- PIC SATELLITE AUTOUR DE 10eV

La dérivée $dN(E) / dE$ de la distribution d'énergie des électrons secondaires du magnésium, de l'aluminium et du silicium, présente une déformation autour de 10 eV (repérée par une flèche sur les spectres : figures III-5, III-8 et III-10). Les

valeurs exactes de la position de ce pic, comparées à des résultats semblables obtenus par bombardement électronique sur les mêmes cibles, sont donnés dans le tableau V.

Eléments	Nos résultats	Autres résultats (1)
Mg	9	7 (2) 7 (4)
Al	11,5	11,5 (2)
Si	10,5	10 (3)

Tableau V

(Les valeurs d'énergie sont en eV)

(1) mesures relevées au minimum de la dérivée $dN(E)/dE$ du spectre des électrons secondaires "vrais".

(2) GUENNOU (1973)

(3) WEBER (1967)

(4) JENKINS (1972).

Cette position varie peu d'un élément à l'autre. La largeur de ces pics est supérieure à celle des pertes ; leur amplitude diminue très vite quand le n° atomique de la cible augmente.

Quelques auteurs signalent la présence de cet épaulement sur le pic des électrons secondaires "vrais" obtenus par bombardement électronique, mais les interprétations proposées diffèrent. L'absorption de plasmon de surface justifierait pour JENKINS (1972) le pic à 7 eV (observé sur le spectre des électrons secondaires "vrais" du magnésium). GUENNOU (1973) observe aussi, sur le même spectre, une structure semblable autour de 10 eV et l'attribue à des transitions interbandes à partir des états occupés de conduction (de symétrie s ou p dans les cas étudiés : Mg et Al). WEBER (1967) n'interprète pas le pic qu'il observe à partir d'une cible de silicium dont le bord haute énergie est à 10 eV. D'autres expérimentateurs attribuent ce pic à une transition Auger L_1VV faisant intervenir un trou dans le niveau L_1 de l'oxygène adsorbé. Ces résultats sont groupés dans le tableau VI.

Pic L_1 VV de l'oxygène	Métal adsorbant	Références
9	W 110	THARP (1967)
10	Ti	BISHOP (1971)
13	V	FIERMANS (1971) *

Tableau VI

* Les résultats rapportés par cet auteur concernent l'oxyde V_2O_5 .

Pour notre part, nous n'avons pas d'interprétation satisfaisante à proposer concernant la déformation relevée autour de 10 eV. En effet, il nous paraît difficile de l'attribuer à une transition Auger faisant intervenir un trou dans le niveau L_1 de l'oxygène, étant donné que les expériences réalisées en présence de ce gaz n'ont montré aucune modification du spectre. D'autre part, les transitions interbandes semblent peu probables puisque la participation du solide est faible dans le cas de cibles bombardées par des ions.

G.- SATELLITE HAUTE ENERGIE

Dans les spectres d'émission X et les spectres Auger obtenus par bombardement électronique, différents expérimentateurs mettent en évidence des raies satellites d'énergie supérieure à la raie principale, pour des transition Auger de faible énergie (< 150 eV).

Dans le cas d'une interaction ion-solide, nous avons observé, pour la première fois, de telles structures sur les éléments de la troisième ligne du tableau périodique (Figure III-5, III-8 et III-10) ou des composés et alliages de ces éléments.

Deux hypothèses ont été essentiellement envisagées pour expliquer la présence de ces satellites haute énergie : l'hypothèse d'un gain de plasmon (JENKINS, 1971) et celle de la double ionisation du niveau profond intervenant dans la transition proposée par HANSON (1971).

Dans la première hypothèse, l'électron Auger, avant de sortir, pourrait être diffusé par une onde de plasmon excitée par les électrons incidents et gagner ainsi une énergie égale au quantum $\hbar\omega_p$. Ce processus est possible puisque les durées de vie d'un trou L_{23} et d'un plasmon, sont du même ordre de grandeur. Cepen-

dant, les valeurs expérimentales infirment cette hypothèse, en particulier dans le cas du sodium et du magnésium.

Une hypothèse du même type (gain de plasmon) est soutenue par MATTHEW (1971) qui propose un modèle dans lequel le niveau profond serait déplacé vers les hautes énergies par excitation et pourrait ainsi donner lieu à des transitions d'énergie supérieure, de l'ordre de $\hbar\omega_p$.

Dans la deuxième hypothèse, la transition aurait lieu à partir d'un niveau primaire comportant deux trous et, par conséquent, déplacé vers les hautes énergies.

C'est cette dernière hypothèse que nous avons retenue pour interpréter les pics satellites observés par bombardement ionique.

Les écarts d'énergie entre ces pics haute énergie et les pics Auger correspondants sont donnés dans le tableau VII. Ils sont comparés à des résultats obtenus soit par bombardement électronique, soit par émission X (L_{23}).

Eléments	Calcul (1)	Emission X (L_{23}) (1)	Bombardement ionique (2)		Bombardement électronique	
Mg	15,8	13,6	10,5		13,4 (4)	13,5 (5)
Al	17,5	15,2	12,25	15 (3)	15,4 (4)	16 (5)
Si	19,2	16,1	20,75		16 (6)	

Tableau VII

- (1) HANSON (1971)
- (2) Nous verrons ultérieurement que des écarts du même ordre de grandeur sont observés sur le phosphore et le soufre (14 eV et 17 eV respectivement)
- (3) Ecart correspondant à des transitions du type L_{23}^{VV} , les autres valeurs correspondent à des transitions L_{23}^{MM}
- (4) JENKINS (1971)
- (5) GUENNOU (1973)
- (6) GRANT (1970).

Bien que les écarts d'énergie que nous donnons (Tableau VII) ne soient pas identiques aux résultats obtenus par d'autres méthodes, nous interprétons ces satellites haute énergie comme étant dûs à une double ionisation du niveau profond. Dans notre cas, le pic "parent" est relatif, en général, à une transition "quasi-atomique" $L_{23}MM$. Lorsque le pic $L_{23}VV$ est visible sur nos spectres, on observe aussi le pic satellite correspondant à cette transition (cas de l'Al) ; l'écart d'énergie est alors identique à celui observé par les autres méthodes (Tableau VII) . Dans le cas du bombardement ionique, l'hypothèse de gain de plasmon ne peut pas être envisagée, étant donné que nous n'observons pas de pertes par excitation de plasmon de volume.

On peut noter, sur les spectres que nous avons présentés, que les pics sont fins (2 à 3 eV) et que leur intensité est toujours de l'ordre de 5 % du pic principal Auger. Des rapports d'intensité semblables sont donnés par GUENNOU (1973) (6 % pour Mg, 2,5 % pour Al) et par JENKINS donnant 3 % pour Mg. LOFGREN (1973) mesurant sur le magnésium ce même rapport d'intensité en fonction de l'énergie du faisceau électronique incident, obtient un palier d'intensité maximum de 4 % pour une énergie primaire minimum de 400 eV. Une valeur identique est donnée par SULEMAN (1971).

Conclusion

L'examen des spectres donnés par le magnésium, l'aluminium et le silicium, nous a conduit à admettre que les spectres Auger obtenus par bombardement ionique sont le résultat de deux contributions. La première fait intervenir la bande du solide, la seconde est due à des transitions impliquant des niveaux extérieurs quasi-atomiques responsables de pics très fins.

Nous proposerons, à la fin de ce chapitre, un modèle justifiant cette interprétation.

III. 1. 3.- EMISSION AUGER DES ELEMENTS DE TRANSITION ET DU CUIVRE

Le taux d'émission d'électrons Auger émis par ces éléments sous bombardement ionique étant plus faible que pour les éléments que nous venons d'étudier, il est nécessaire de faire appel à la dérivée de la distribution $dN(E) / dE$ pour analyser le spectre d'énergie de ces électrons. La sensibilité est plus grande, mais la résolution en énergie plus faible. Aussi, les résultats concerneront -ils uniquement la position des pics. Notons que ces résultats sont les premiers résultats de spectroscopie Auger sous bombardement ionique obtenus sur les éléments de transition et le cuivre (VIEL, 1970).

Tous les diagrammes de corrélation relatifs aux éléments de la 4ème ligne du tableau étant identiques, nous donnons le diagramme de corrélation argon-cuivre (Figure III-16) afin de montrer les possibilités de création de trous dans les niveaux profonds. Dans ce cas, un trou peut être créé dans la couche 3p ; la promotion de l'électron de cette couche peut se faire : soit par couplage radial vers une orbitale 4 s du cuivre, soit par couplages rotationnels vers des orbitales d'énergie plus faible. Il n'y a pas de possibilités de création de trous sur d'autres niveaux que le niveau 3p .

A.- ELEMENTS DE TRANSITION (1ère série)

Tous les spectres obtenus à partir des métaux de transition, par bombardement ionique, sont présentés sur la figure III-17. Nous avons groupé, dans le tableau VIII, les résultats donnés par ces spectres en les comparant à ceux obtenus par bombardement électronique.

Compte tenu des résultats obtenus sur les éléments de la 3ème ligne, nous pensons que, dans les métaux de transition, il y a également coexistence de deux types de transitions : les transitions $M_{23}VV$ faisant intervenir deux électrons de la bande occupée du solide, et celles faisant intervenir deux niveaux extérieurs quasi-atomiques d'un atome en déplacement ($M_{23}M_{45}N_1$).

La largeur des pics à la base (~ 15 eV) et la coïncidence du bord haute énergie avec d'une part, la valeur calculée $M_{23} - 2\phi$ et, d'autre part, des mesures d'absorption optique (SONNTAG, 1969) confirment l'hypothèse de la contribution $M_{23}VV$. En effet, la largeur des bandes de conduction de cette série métallique, varie entre 5 et 7 eV, la largeur des pics Auger à la base, doit être comprise

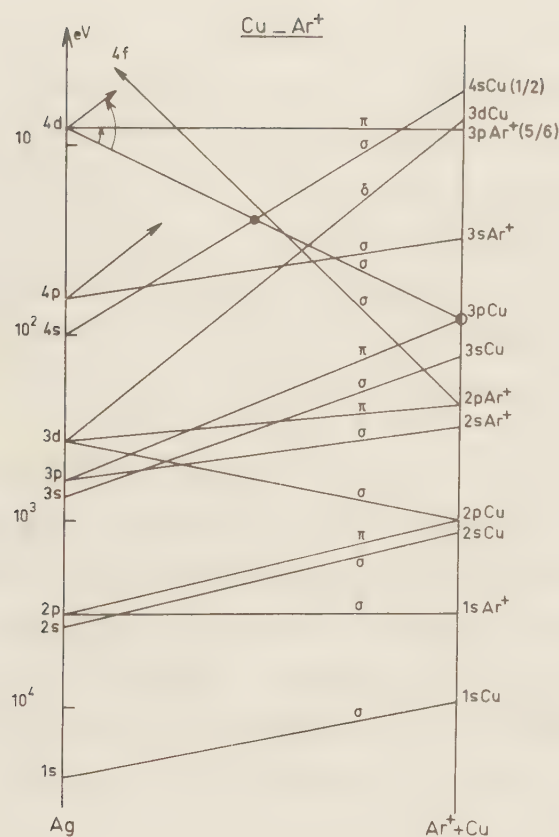


Figure III-16

Diagramme de corrélation argon-cuivre.

entre 10 et 14 eV ; compte tenu de l'élargissement expérimental , nos résultats sont en accord avec ces valeurs . Dans le cas du Ni, on peut déceler sur le spectre la présence du maximum correspondant à la contribution M_{23}^{VV} et pouvant se situer autour de 62 eV (Figure III-17) . Une valeur du même ordre a été donnée par bombardement électronique (PALMBERG, 1968) .

Les densités d'états des métaux de transition comportent une faible contribution des électrons 4 s et une contribution 3 d nettement plus importante . Nous avons porté dans le tableau IX, la position de ces maximums par rapport au niveau de Fermi ($3d - E_F$) . En supposant que les maximums relevés sur nos spectres soient relatifs à une transition M_{23}^{VV} , nous avons comparé le niveau moyen d'émission

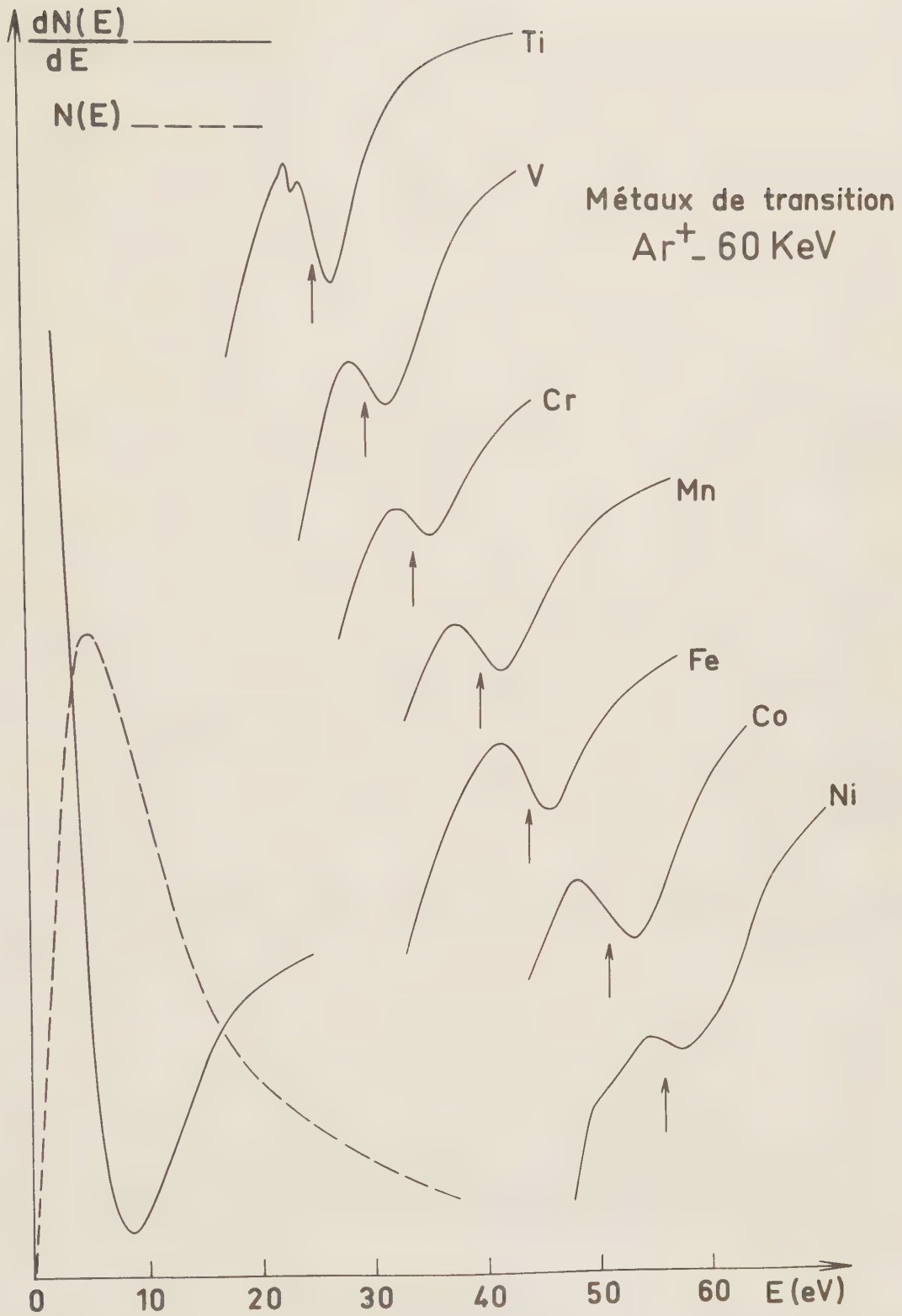


Figure III-17

Spectres d'énergie des métaux de transition.. La transition $M_{23}M_{45}N_1$ est notée par une flèche.

Eléments		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Energie des niveaux (1)	M_{23}	38	43	48	53-55	59-61	66-68	73-75
	M_{45}	9	10	8	12	13	14	15
	N_1	6,82	6,74	6,77	7,43	7,90	7,87	7,64
Travail de sortie (2)		4,33	4,3	4,5	4,1	4,5	5,0	5,15
Maximum d'énergie des électrons Auger ($M_{23}^{-2\phi}$)	cal- culé	30	35	39,5	46	51	58	64
	exp.	31	36	40	47,5	52	59	65
Transition $M_{23}M_{45}N_1$	cal- culée	22,5	26,2	33,2	34,5	39,1	45,1	51,5
	exp.	25,5	30	34,5	39,5	44	51	56
Autres résultats (bombardement électronique)	M_{23}^{VV} (3)	27	31	35	40	46	53	62
	$M_{45} \rightarrow M_3$ (4)							

Tableau VIII

(1) KRAUSE (1970)

(2) EASTMAN (1970) travail de sortie déterminée par une méthode photo-électrique.

(3) COAD (1972) mesures au minimum de $dN(E) / dE$

(4) PALMBERG (1968) mesures au minimum de la dérivée.

à $3d-E_F$. Le désaccord existant entre ces valeurs montre que les maximums relevés sur nos spectres ne correspondent pas à M_{23}^{VV} . Par contre, les positions des pics obtenues par bombardement électronique sont en accord avec les valeurs calculées $3d-E_F$.

Eléments	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Ecart $3d-E_F$ (1)	1	5	5	2,8	2,5	1	0,8
Niveau moyen d'émission (2)	2,25	2,5	2,75	3,25	3,5	3,5	4

Tableau IX

- (1) BONNELLE (1972). Valeurs relevées sur les spectres d'émission X
 (2) Déterminé à partir du maximum du pic intense et de l'énergie maximum des électrons Auger.

Par analogie avec les résultats précédents, et étant donné l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, nous avons attribué les pics relevés sur nos spectres à des transitions $M_{23}M_{45}N_1$ faisant intervenir des niveaux extérieurs quasi-atomiques.

Les spectres du Ti et du Ni font apparaître deux pics supplémentaires situés respectivement à 23,5 eV et 50,5 eV ; les transitions correspondantes sont du type $M_{23}M_{45}M_{45}$.

Les écarts entre les pics expérimentaux et les valeurs calculées qui leur correspondent sont du même ordre de grandeur que ceux relevés sur le magnésium, l'aluminium et le silicium.

B.- SPECTRES DU CUIVRE ET DU GERMANIUM

Le spectre du cuivre est très proche de celui du Ni. La distribution $dN(E)/dE$ du germanium présente davantage de détails ; toutefois, son interprétation est plus délicate étant donné le très faible rendement Auger de cet élément.

a) Spectre Auger du cuivre

En tenant compte d'un fond continu reconstitué, on distingue deux parties dans le spectre $dN(E)/dE$ du cuivre (Figure III-18) : un pic intense centré à 58,5 eV de faible largeur (pic 1) et une structure plus large (pic 2) ; le maximum du pic 2 se situe autour de 67 eV et le bord haute énergie est à 74 eV. Le tableau X groupe les

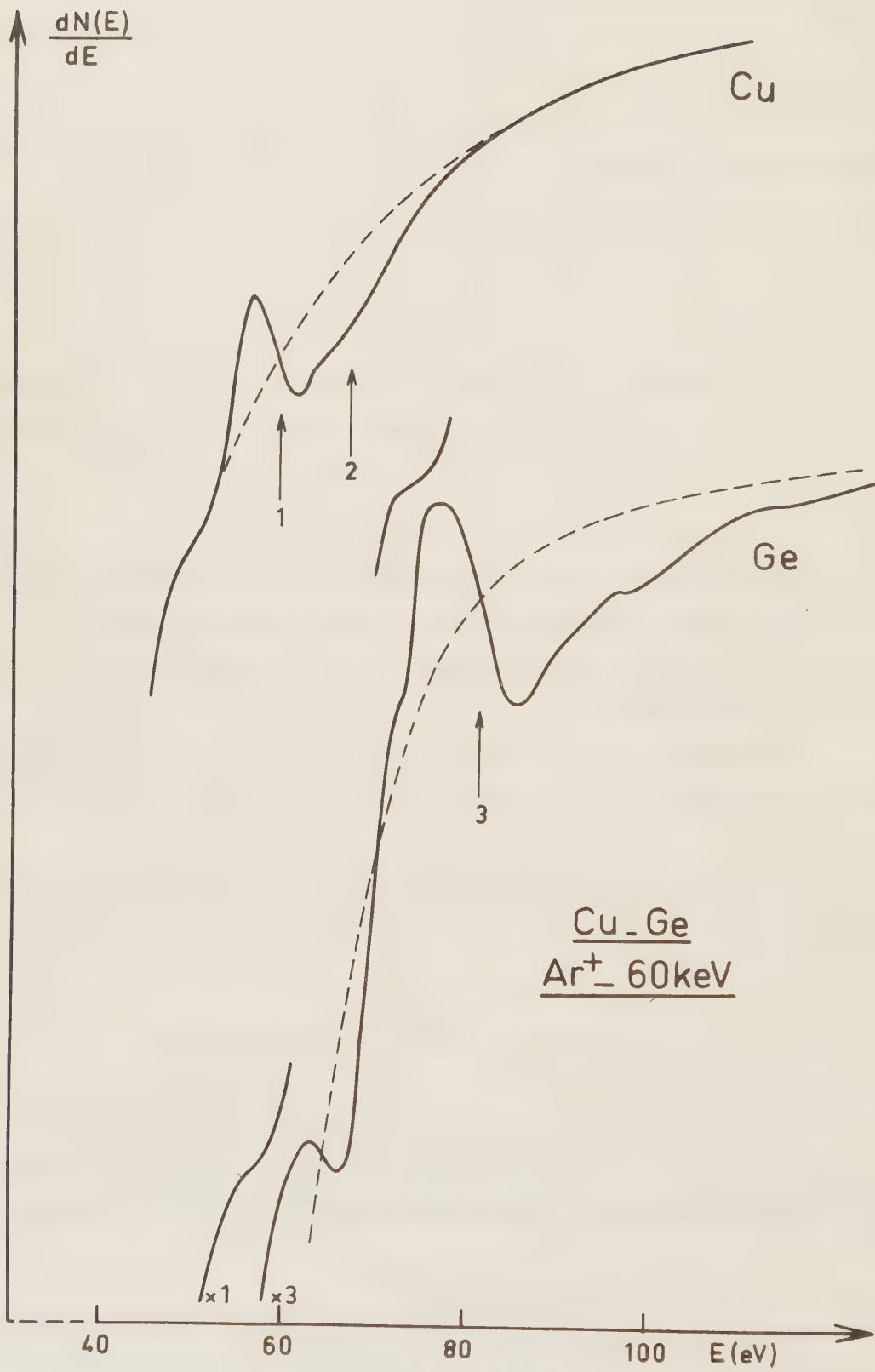


Figure III-18

Spectres Auger du cuivre et du germanium.

Energie des niveaux (1)	Transitions (2)				Autres résultats (bombardement électronique)			
	Em (3)	$M_{23}VV$	$M_{23}M_{45}M_{45}$	$M_{23}M_{45}N_1$	$M_3M_{45}M_{45}$	$M_{23}VV$	$M_2M_{45}M_{45}$	$M_3M_{45}M_{45}$
$M_{23} = 80-82$	73		59	62,2				
$M_{45} = 11$								
$N_1 = 7,73$	74	67	58,5	63	61 (4)	62 (4) (5)	57,6 (6)	60,6 (6)

Tableau X

(1) KRAUSE (1970)

(2) Les valeurs expérimentales obtenues par bombardement ionique (soulignées) sont comparées aux valeurs calculées

(3) Energie maximum des électrons Auger ; $\phi = 4,44$ (BLAISE, 1970)

(4) SEAH (1969) mesuré au maximum de $N(E)$

(5) GRANT (1970) mesuré au minimum de la dérivée sur un échantillon de cuivre évaporé

(6) JENKINS (1971) doublet du cuivre (111) .

résultats donnés par l'analyse de ce spectre et quelques valeurs obtenues par bombardement électronique.

Etant donné la position du bord haute énergie et la valeur du maximum, nous attribuons le pic 2 à une transition $M_{23}VV$. Dans la densité d'états du cuivre, dont la largeur est de 11 eV, la contribution des états 3d est prépondérante et sa position à 2,7 eV de E_F (BONNELLE, 1972) est en accord avec la position du pic expérimental $M_{23}VV$, déterminée sur nos courbes.

A cette sous-structure $M_{23}VV$, s'ajoutent des pics plus fins attribués à des transitions faisant intervenir les niveaux extérieurs quasi-atomiques de l'atome de

cuivre. Le pic le plus intense à 58,5 eV est interprété par une transition $M_{23}M_{45}M_{45}$; le détail visible à une énergie légèrement supérieure, correspond à la transition $M_{23}M_{45}N_1$. Le pic faible à 50 eV peut être dû à une perte d'énergie de 8,5 eV subie par les électrons du pic principal Auger, nous l'examinerons ultérieurement.

Par bombardement électronique du cuivre, de nombreux travaux donnent des spectres qui sont semblables entre eux, mais les interprétations sont différentes suivant les auteurs. Dans le cas du cuivre, il semble difficile d'attribuer les pics intenses observés par bombardement électronique à des transitions $M_{23}VV$ étant donné leur position voisine de la valeur calculée de la transition $M_{23}M_{45}M_{45}$. Certains auteurs ont d'ailleurs attribué ces pics à des transitions avec des niveaux extérieurs discrets, sans expliquer l'origine de ces transitions.

b) Spectre Auger du germanium

Il n'y a pratiquement pas de résultats concernant la distribution d'énergie des électrons Auger du germanium, surtout pour des transitions de faible énergie susceptibles d'être comparées à celles observées sur nos spectres (Tableau XI).

Niveaux (eV) (1)	Transitions (2)		
$M_{23} = 132-127$	$M_{23}M_{45}N_1$	$M_{23}M_{45}M_{45}$	$(M_{23})_2M_{45}N_1$
$M_{45} = 34$	<u>81,5</u>	<u>61,5</u>	<u>95</u>
$N_1 = 14$	79-84	59-64	

Tableau XI

(1) Tables de KRAUSE (1970)

(2) Les valeurs expérimentales (soulignées) sont comparées aux valeurs calculées.

Deux pics relativement intenses centrés à 81,5 eV et 64,5 eV apparaissent sur la figure III-18. Nous les avons attribués, étant donné leur position, à des transitions quasi-atomiques $M_{23}M_{45}N_1$ et $M_{23}M_{45}M_{45}$ malgré la largeur importante de ces pics, cette largeur étant liée à une résolution expérimentale beaucoup plus faible

que pour les éléments présentés précédemment. Ceci explique aussi que la transition M_{23}^{VV} ne soit pas visible sur ce spectre, étant donné sa faible amplitude et l'élargissement du pic $M_{23}M_{45}N_1$.

Deux faibles épaulements à 74,5 eV et 57,5 eV sont attribués à une perte identique de 7 eV subie par les électrons $M_{23}M_{45}N_1$ et $M_{23}M_{45}M_{45}$.

Un détail à 13,5 eV du pic $M_{23}M_{45}N_1$ du côté des hautes énergies, pourrait être dû à une transition de même nature mais avec un déplacement du niveau M_{23} par double ionisation. Ce déplacement est du même ordre de grandeur que ceux observés dans les éléments déjà étudiés.

III. 1. 4. - SPECTRE AUGER DES COMPOSES ET ALLIAGES

Il existe peu de résultats relatifs à la spectroscopie Auger à partir de composés ou d'alliages soumis à un bombardement électronique et aucune étude n'a été réalisée par bombardement ionique.

A.- COMPOSES BINAIRES

a) Spectre Auger du Mg_2Sn

La figure III-19 met en évidence un spectre Auger identique à celui du magnésium pur ; remarquons que la valeur des pertes reste aussi la même et qu'aucune autre structure n'apparaît. Ce dernier résultat est en accord avec les prévisions données par les diagrammes de corrélation qui montrent qu'il n'y a pas possibilité de création de trous dans l'étain soumis à un bombardement ionique.

b) Interprétation du spectre du phosphore dans InP et GaP

L'indium est un élément lourd ne donnant pas d'électrons Auger par bombardement ionique ; ainsi, le spectre Auger de InP (Figure III-20) se réduit au spectre Auger du phosphore. Le tableau XII résume les résultats expérimentaux obtenus à partir des spectres et leur interprétation.

Les transitions Auger (comme pour Mg, Al et Si) résultent de la création d'un trou dans la couche L_{23} . Les pics 1 et 2 sont dus à des transitions Auger faisant intervenir les niveaux externes quasi-atomiques M_1 et M_{23} . Outre ces deux

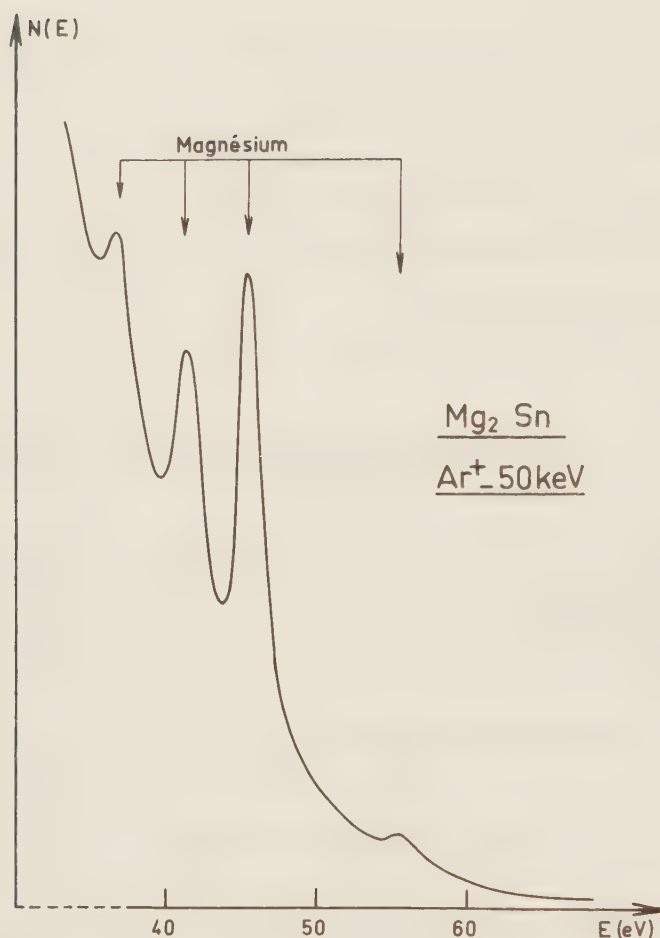


Figure III-19

Spectre Auger d'un composé magnésium -étain
(Mg₂ Sn).

pics Auger $L_{23}M_1M_{23}$ et $L_{23}M_1M_1$, deux autres pics relativement intenses sont dûs à des pertes d'énergie. Le pic 3 est attribué à des électrons Auger $L_{23}M_1M_{23}$ ayant subi une perte de 13 eV. Le pic 4 est interprété comme étant dû à la superposition d'une perte de 13 eV subie par les électrons $L_{23}M_1M_1$ et une perte plus faible de 8 eV subie par les électrons du pic 3. Deux épaulements à 101 eV et 92 eV sont également attribués à des pertes. Nous interpréterons ces pertes dans un prochain paragraphe.

La contribution des électrons Auger relatifs à une transition $L_{23}VV$, apparaît sur le spectre, par une rupture de pente se situant à environ 123 eV. La détermi-

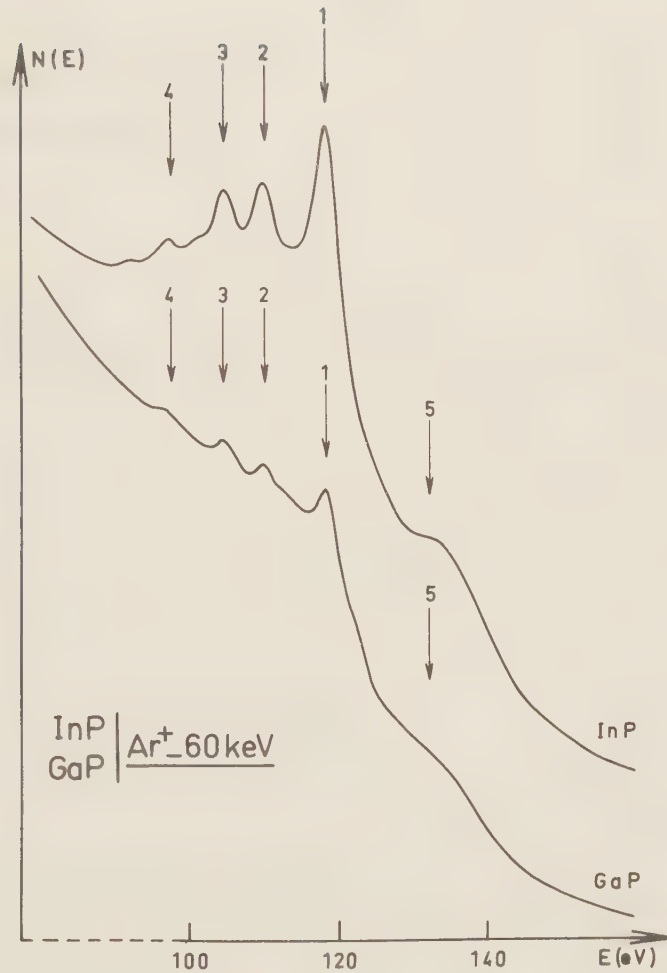


Figure III-20

Spectres Auger des composés binaires
du phosphore.

nation expérimentale du maximum d'énergie de ces électrons est relativement imprécise ; toutefois, la valeur que l'on peut donner, vérifie sensiblement la valeur calculée $L_{23} - 2\phi$.

Niveaux (eV) (1)	Pics (2)	Attribution	Position calculée	Position expéri- mentale	Locali- sation des pertes
$L_{23} = 134$	5	$(L_{23})M_1M_{23}$		132	
$M_1 = 16,15$	1	$L_{23}M_1M_{23}$	107,5	118	
$M_{23} = 10,49$	2	$L_{23}M_1M_1$	102	110	
	3	Perte de 1		104,5	
		Perte de 2		101	
	4	Perte de 2 et 3		97	
		Perte de 3		92	
		$E_m(L_{23}VV)$	128	~ 132	

Tableau XII

- (1) Tables de KRAUSE (1970), niveaux du phosphore pur
 (2) Voir figure III-20
 (3) Les pertes de 8 eV sont représentées par des flèches en pointillé, les pertes de 13 eV par des flèches en traits pleins
 (4) Travail de sortie de l'InP : $\phi = 3\text{ eV}$ (CHO', 1969).

Le pic 5 est attribué à une transition Auger faisant intervenir un niveau profond comportant deux trous. Un écart de 14 eV le sépare du pic $L_{23}M_1M_{23}$; cette valeur est comparable à celle déjà observée sur les éléments de la même ligne du tableau périodique.

Le spectre du GaP est donné dans la partie inférieure de la figure III-20. Les positions des pics intenses sont identiques à celles des pics obtenus à partir du composé InP. Nous les interprétons donc comme étant dûs à des transitions Auger et à des pertes relatives au phosphore. Toutefois, ce spectre est moins bien défini que le précédent.

c) Spectre de AlP

La Figure III-21 donne le spectre d'énergie des électrons secondaires, entre 30 et 140 eV, obtenus à partir d'un échantillon de AlP. Sur la partie droite de la figure, on retrouve le spectre Auger et les pertes relatifs au phosphore. Sur la partie gauche de la même distribution d'énergie, apparaissent les pics et les pertes de l'aluminium. Le spectre relatif à l'aluminium pur est représenté en pointillé à la partie supérieure. Le détail supplémentaire qui apparaît à 51 eV dans le spectre de l'aluminium dans AlP est attribué à une perte subie par les électrons de l'aluminium excitant un niveau extérieur du phosphore.

d) Interprétation du spectre du soufre dans CdS

Etant donné que le cadmium n'est pas susceptible de donner naissance à des électrons Auger par bombardement ionique, le spectre du CdS se réduira aux transitions Auger se produisant dans les atomes du soufre.

En bombardant une cible de CdS par des ions argon de 60 keV nous avons obtenu le spectre d'énergie donné par la figure III-22. Le rendement Auger est beaucoup plus faible que celui des éléments de la 3ème ligne du tableau périodique et les structures fines sont peu intenses et moins bien définies. Les valeurs d'énergie des pics expérimentaux sont données dans le tableau XIII, comparées à quelques résultats obtenus par bombardement électronique.

Le pic 1, le plus intense du spectre (148eV), est attribué à une transition $L_{23} M_1 M_{23}$. Ces électrons subissent des pertes de 6 et 15 eV qui se traduisent par les pics 2 et 3 situés respectivement à 142 eV et 133 eV. Le pic 2 peut contenir également des électrons issus d'une transition $L_{23} M_1 M_1$. On ne peut pas mettre en évidence la transition $L_{23} VV$, toutefois, la valeur calculée du maximum d'énergie des électrons Auger correspondant à cette transition est en accord avec la valeur expérimentale déterminée sur le spectre. Le pic 4 correspond à une transition Auger $(L_{23})_2 M_1 M_{23}$ dont le niveau profond L_{23} est déplacé par la présence de deux trous. Un déplacement de 17 eV est relevé expérimentalement et cet écart est du même ordre de grandeur que les valeurs précédemment obtenues pour d'autres éléments. Aucun résultat n'ayant été publié en ce qui concerne le déplacement du niveau profond par double ionisation dans le phosphore et le soufre, nous n'avons pas pu comparer nos valeurs expérimentales.

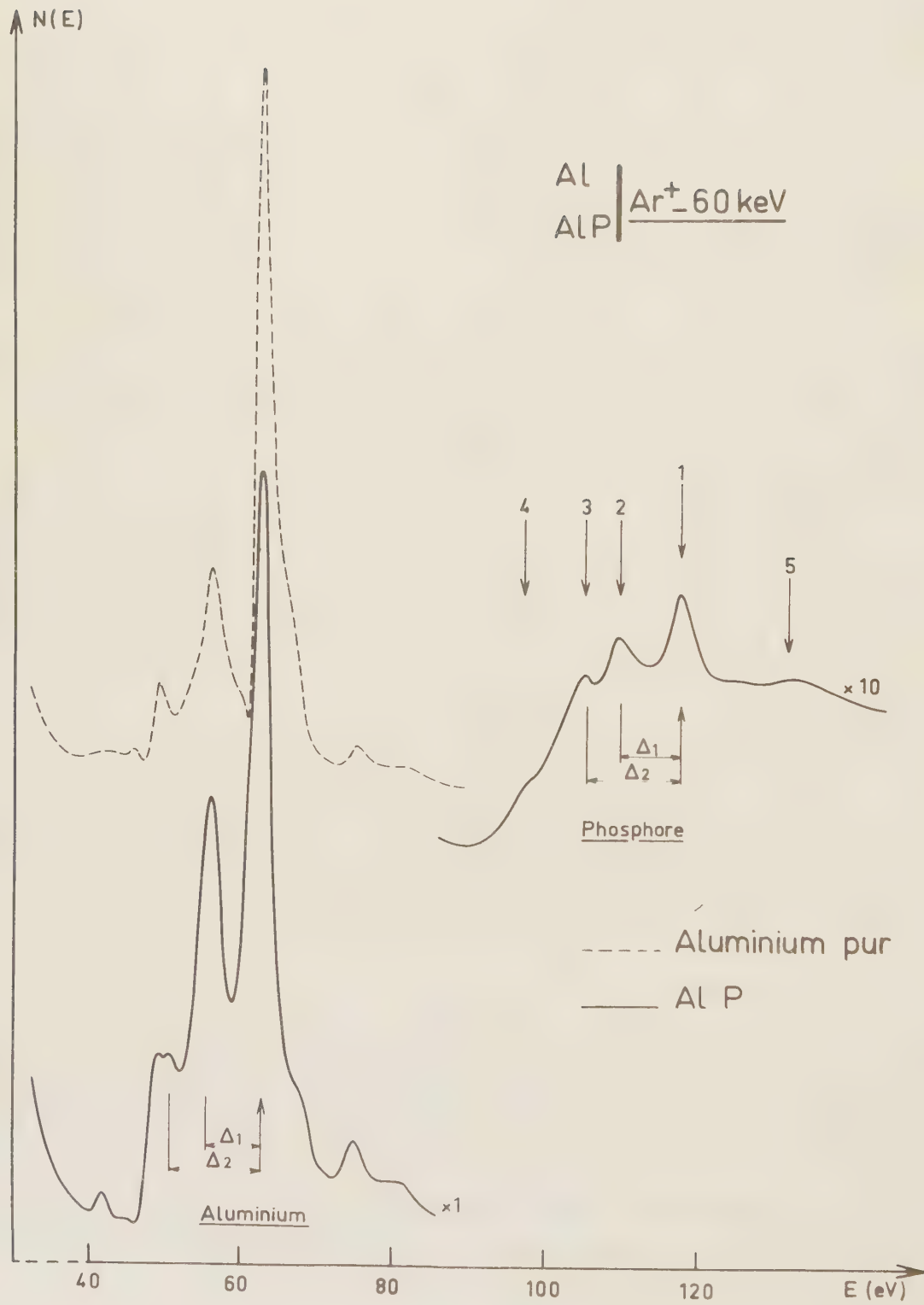


Figure III-21

Spectre d'énergie des électrons Auger du composé AlP.

Niveaux (eV) (1)	Repère des pics (2)	Attribution	Valeur cal- culée	Valeur expé- rimentale	Pertes	Autres résultats (4)
$L_{23} = 168$	1	$L_{23} M_1 M_{23}$	137,5	148		$L_{23} M_1 : 150$ (5)
$M_1 = 20,20$	2	$L_{23} M_1 M_1$ + perte de 1	127,5	142	6	154 (6)
$M_{23} = 10,36$	3	Perte de 1		133	15	146 (7)
	4	$(L_{23})_2 M_1 M_{23}$		165		
		$E_m(L_{23}^{VV})$	160 (3)	164		

Tableau XIII

(1) KRAUSE (1970). Niveaux du soufre pur

(2) Voir figure III-22

(3) Maximum d'énergie des électrons Auger avec une valeur arbitraire de $\phi = 4\text{eV}$

(4) Valeurs obtenues par bombardement électronique et mesurées au minimum de la dérivée $dN(E)/dE$

(5) HARRIS (1968) Pic Auger du soufre en impureté sur du nickel

(6) BONZEL (1971) valeur obtenue à partir d'un spectre de cuivre sulfuré

(7) FIERMANS (1971) soufre en impureté dans le vanadium.

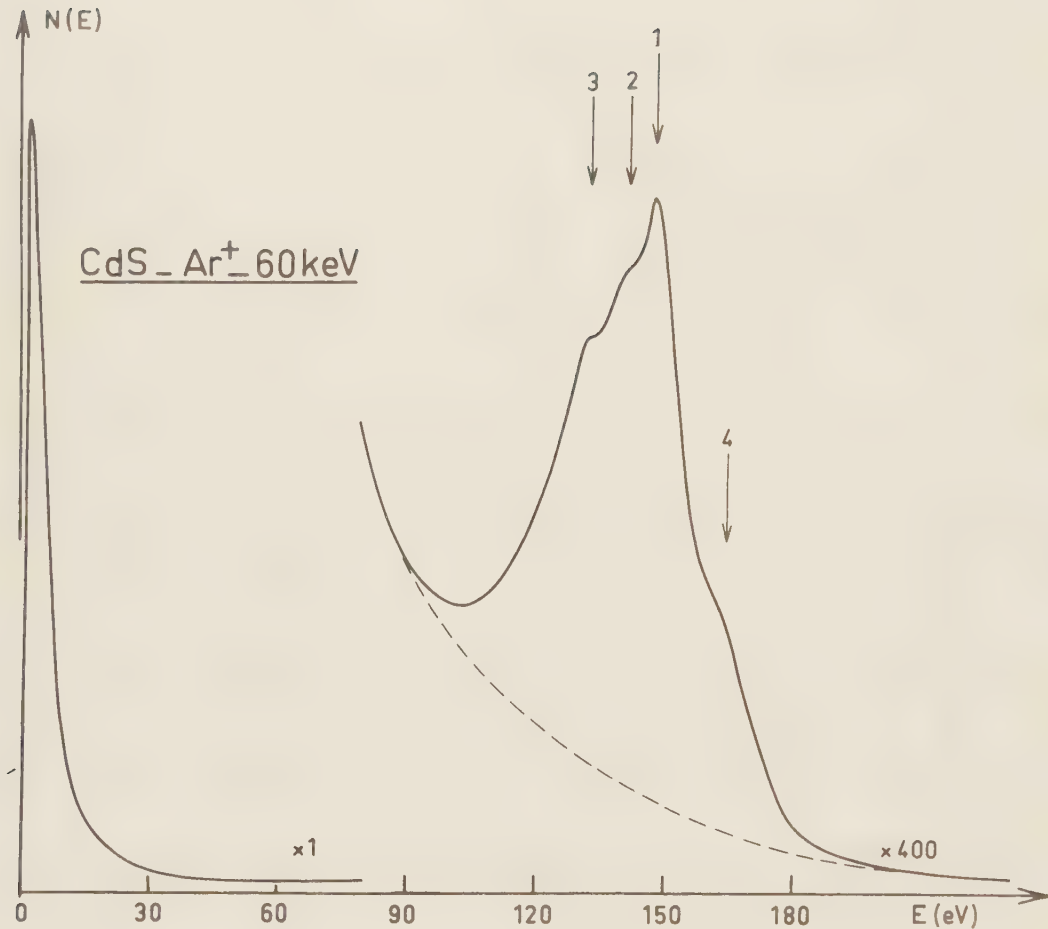


Figure III-22

Spectre d'énergie des électrons secondaires du CdS.

B.- ALLIAGES

1). Généralités

Par une méthode de spectroscopie X (XPS) la densité d'états d'un alliage nickel-cuivre a été étudiée par HUFNER (1972). Il donne le spectre de densité d'états de différents alliages obtenus en faisant varier la concentration des composants de 0 à 1. Lorsque la concentration de l'un d'eux augmente, il apparaît dans le spectre, un pic relatif à cet élément (contribution 3d) qui atteint sa valeur maximum

lorsque celui-ci est pur. La position en énergie du pic étant la même dans le corps pur et dans l'alliage, l'auteur conclut que la densité d'états de l'alliage est la superposition des densités relatives à chaque éléments nickel et cuivre. Des résultats semblables sont rapportés par SIEGBAHN (1967) sur une série d'alliages argent - or, où la densité d'états passe graduellement, en fonction de la composition, de la répartition étroite de l'argent métallique, à la répartition relativement large de l'or métallique (la forme de la densité des états de conduction étant principalement déterminé par les états d). Le modèle de bande ne fait pas de distinction entre les composants d'un alliage car les électrons constituent une bande commune. D'après SEIB (1970) les résultats précédents mettent ce modèle en échec au profit du modèle d'états liés virtuels (FRIEDEL, 1956) où l'un des composants jouerait le rôle d'impureté.

Les spectres Auger obtenus par bombardement électronique de cibles massives d'alliages sont en accord avec les résultats expérimentaux concernant les densités d'états. Nous donnons (Figure III-23) les spectres Auger publiés par HARRIS (1968) sur des alliages nickel - cuivre, où la concentration de nickel varie de 0 à 100 %. On note que le spectre de l'alliage comporte les pics Auger relatifs au nickel d'une part, et au cuivre d'autre part, les intensités variant selon la concentration. Des résultats semblables sont donnés par QUINTO (1971) qui trace le spectre Auger de cibles polycristallines très pures Ni-Cu. Le tracé de la variation de l'amplitude des pics $dN(E) / dE$ en fonction de la concentration, confirme l'hypothèse de la superposition des deux spectres élémentaires.

Par contre, les pertes d'énergie sont caractéristiques de l'alliage et non des éléments composants ; la valeur de la perte relative à l'alliage est comprise entre les valeurs des pertes de chaque constituant. Citons dans ce domaine les expériences de POWELL (1960) étudiant des alliages Al-Mg et Al-Cu, et les résultats de BAKULIN (1972) concernant les pertes subies par des électrons de 20 keV à la traversée de films minces de $TiAl$, V_5Al_8 , $CoAl$.

2). Spectres Auger des alliages obtenus par bombardement ionique

Les alliages que nous avons étudiés sont à base de magnésium et d'aluminium* car ces métaux sont parmi ceux qui ont le rendement électronique Auger le plus

* Nous tenons à remercier MM. LASSERRE et RAYNAUD du Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse, qui ont bien voulu nous fournir les échantillons de Al-Mg, Al-Fe, Al-Mn-Cu.

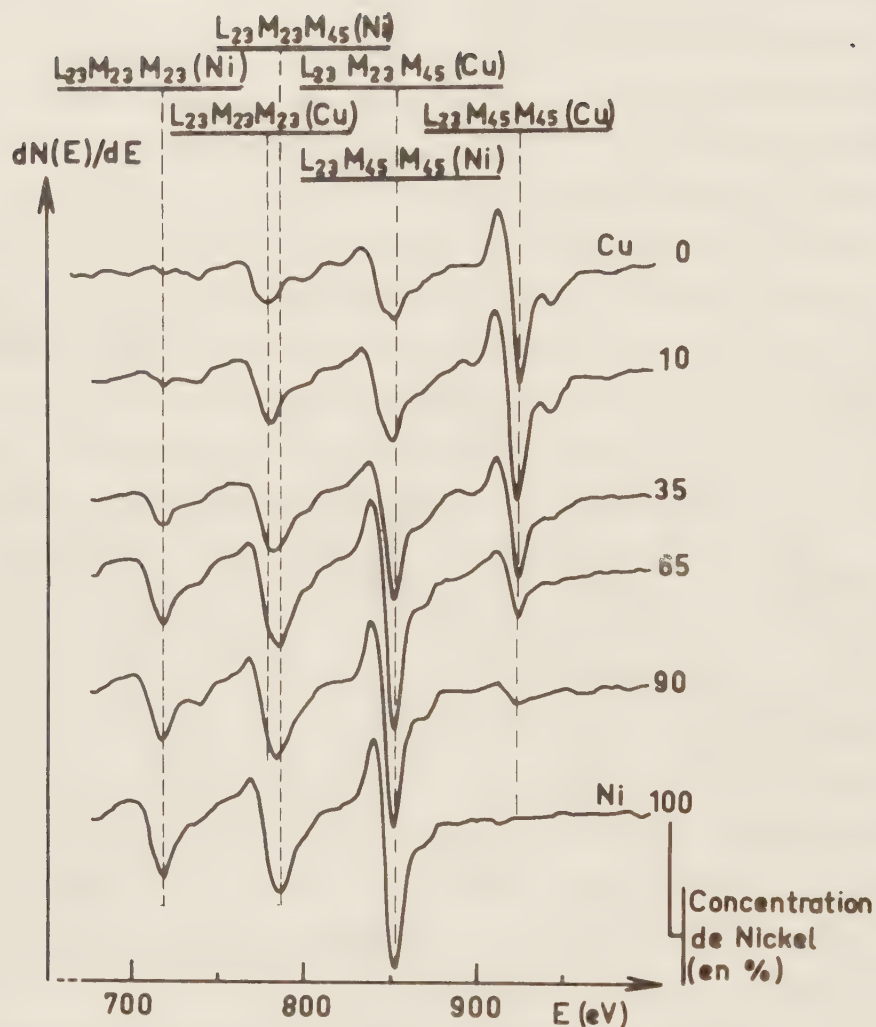


Figure III-23

Spectre Auger des alliages Ni-Cu par bombardement électronique (HARRIS, 1968).

élevé. Les expériences que nous avons réalisées sur divers alliages de Al - Mg , correspondant à différentes phases , ont donné des spectres Auger identiques ; c'est la raison pour laquelle nous ne précisons pas les phases des alliages étudiés.

-a) Alliage aluminium-magnésium

La figure III-24 donne le spectre Auger d'un alliage Al-Mg (15% d'atomes de Mg) bombardé par des ions argon de 60 keV. Ce spectre se compose de la

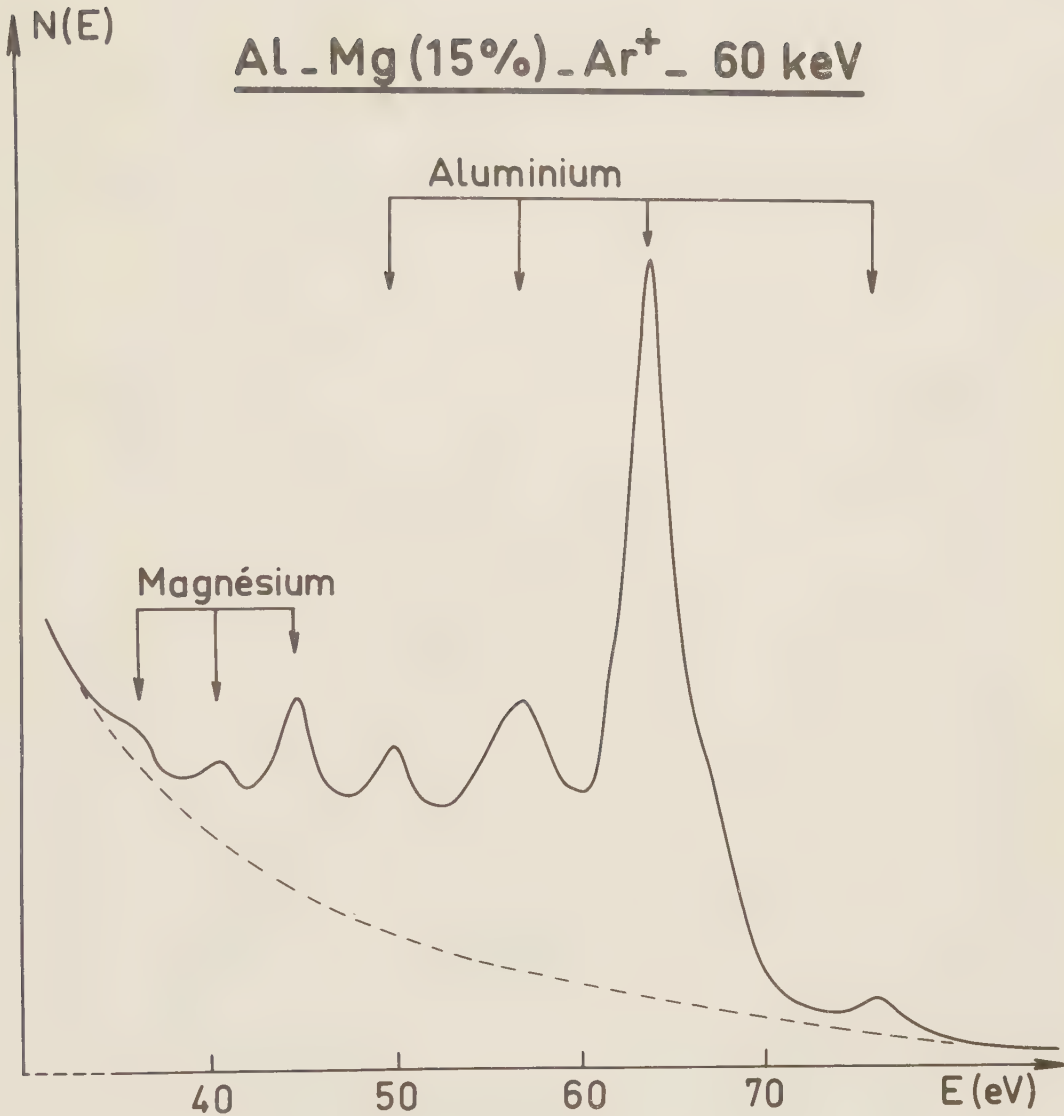


Figure III-24

Spectre Auger d'un alliage Al - Mg.

superposition de spectres Auger relatifs à chacun des composants ; l'amplitude des pics est sensiblement proportionnelle à la composition, compte tenu du rendement Auger de chaque élément. La position en énergie des pics Auger intenses (pics relatifs à la transition $L_{23}M_1M_{23}$ -Al- et $L_{23}M_1M_1$ -Mg-) et des pertes subies par ces électrons est identique à celle des éléments constituants (Figure III-5, III-8, III-10). Toutefois, les pics sont moins bien définis et leur structure est moins riche :

la largeur à mi hauteur du pic principal Auger de l'aluminium est de 3,5 eV au lieu de 2 eV dans l'élément pur et les pics $L_{23}M_1M_1$ et $L_{23}VV$ sont fortement atténués dans l'alliage.

-b) Autres alliages à base d'aluminium

Les figures III-25 et III-26 donnent les spectres Auger $dN(E)/dE$ obtenus

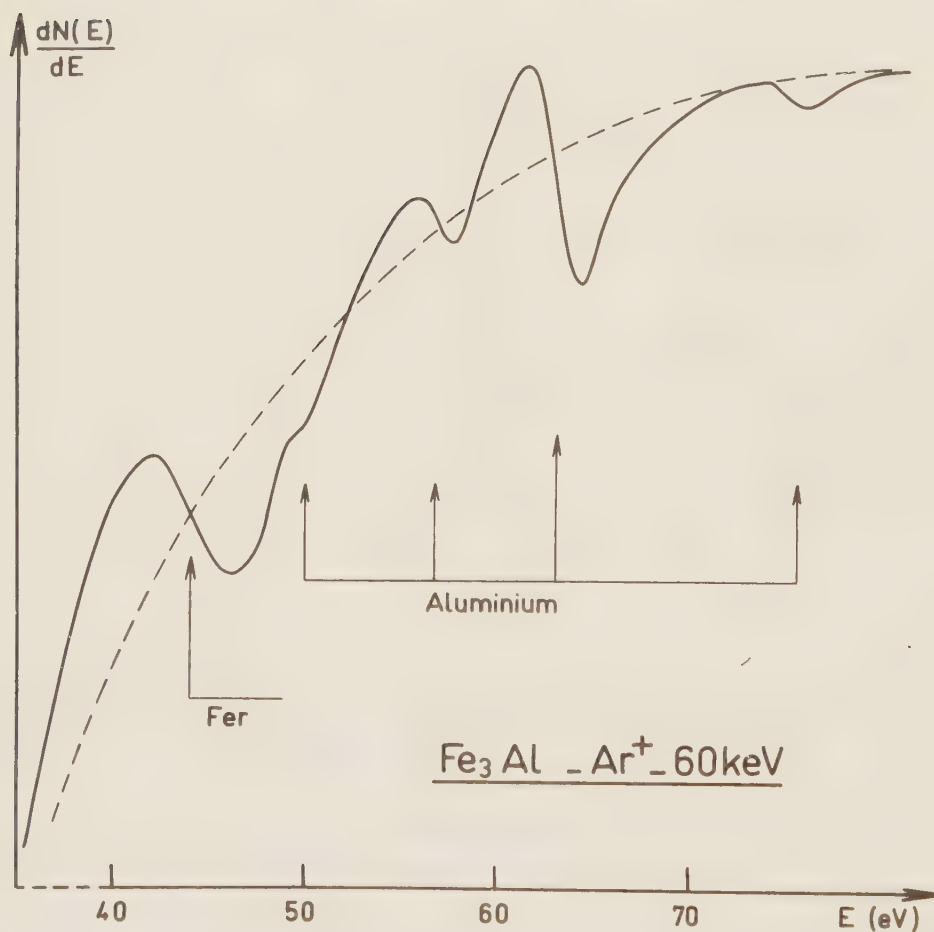


Figure III-25

Spectre Auger d'un alliage Al-Fe.

à partir de deux alliages : Fe - Al et Al - Mn - Cu bombardés par des ions argon de 60 keV . Ces résultats sont comparables à ceux obtenus à partir de l'alliage Al-Mg . En effet, les pics Auger des différents composants apparaissent sur les spectres à une position en énergie identique à celle de l'élément pur . Ces spectres mettent en évidence, outre le pic principal Auger des composants, les pics de pertes de l'aluminium et le pic Auger relatif à une double ionisation du niveau L_{23} (Al) . Dans le cas de l'alliage Cu_2MnAl , la première perte de l'aluminium masque le pic Auger relatif au cuivre, d'autant plus facilement que le rendement Auger de cet élément est faible .

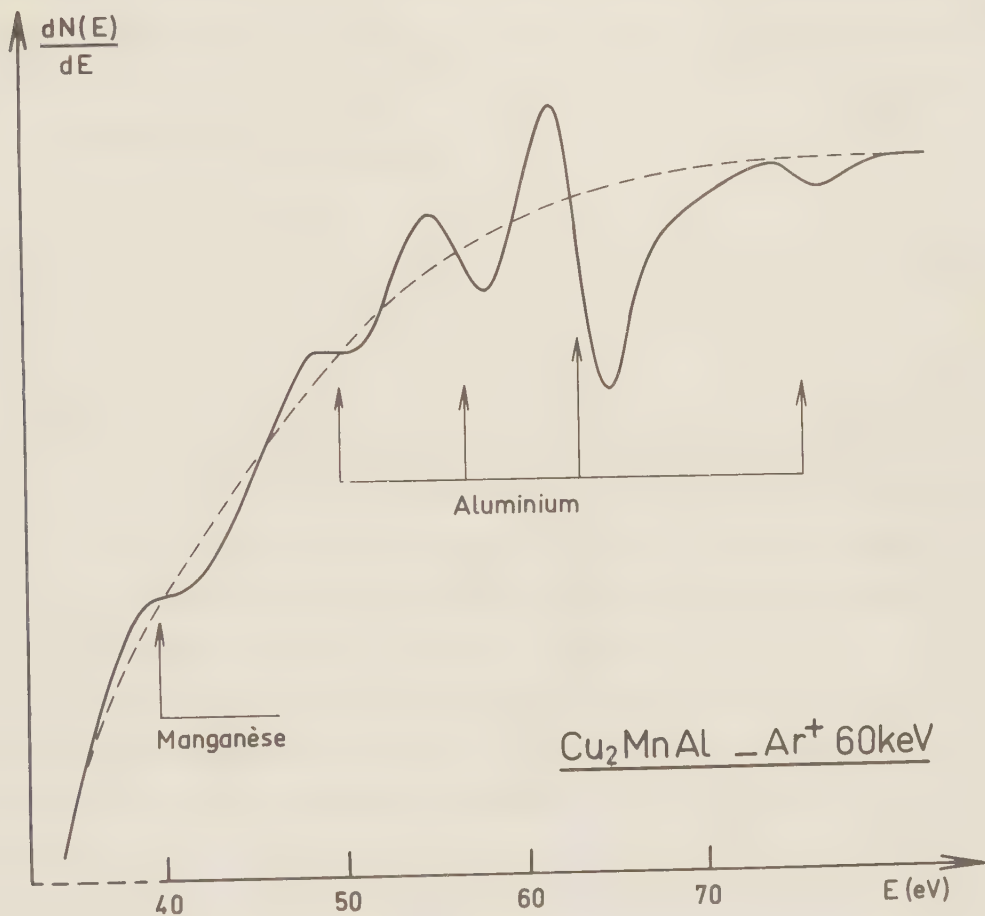


Figure III-26

Spectre Auger d'un. alliage Al-Mn-Cu .

-c). Détermination du pic Auger du lithium
à partir d'un alliage Mg - Li

L'échantillon bombardé est en alliage de magnésium et de lithium (11 % de Li). Le spectre obtenu est donné par la figure III-27 où nous avons comparé la dérivée du spectre $dN(E)/dE$, de l'alliage et du magnésium pur. La contribution du lithium se manifeste par un épaulement sur le flanc haute énergie du pic Auger du magnésium à 47,5 eV, valeur en accord avec des positions obtenues par bombardement ionique ou par bombardement électronique (Tableau I). La quantité d'électrons est très faible ; nous attribuons ces électrons à une transition KVV, le niveau 2s du lithium n'étant pourvu que d'un électron, il ne peut y avoir de transition KLL dans cet élément.

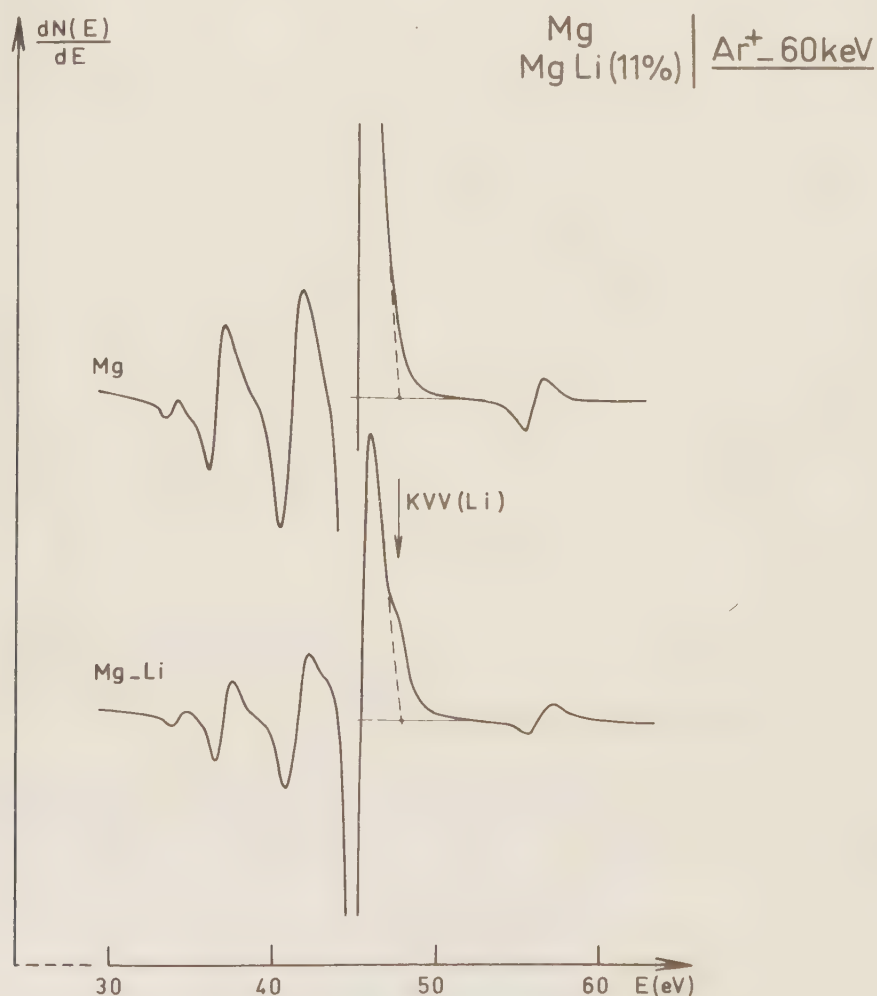


Figure III-27.

Spectres comparés de Mg et de Mg-Li.

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les composés et les alliages montrent, comme c'est le cas par bombardement électronique, que les éléments composants se comportent en spectrométrie Auger ionique comme s'ils étaient seuls, le spectre Auger résultant étant la "somme" des spectres des composants. Dans nos expériences, nous pouvons déterminer avec précision la position du pic Auger ; nous n'observons aucun déplacement en énergie entre le pic de l'élément pur et celui du même élément dans le composé. Ce résultat semble confirmer l'hypothèse selon laquelle les transitions Auger responsables des pics fins sont localisées sur un atome et ne font pas intervenir la bande du solide. D'autre part, contrairement aux pertes observées par bombardement électronique (excitation de plasmons) les pertes mises en évidence par bombardement ionique conservent rigoureusement la même valeur dans l'élément pur et ce même élément dans un alliage ou un composé.

III. 1. 5. - SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS CONCERNANT L'ENERGIE DES ELECTRONS AUGER DE QUELQUES ELEMENTS

Pour donner une vue d'ensemble des résultats expérimentaux concernant l'énergie des électrons Auger émis par une cible soumise à un bombardement ionique, nous avons porté sur la figure III-28, en fonction du numéro atomique de l'élément bombardé, toutes les valeurs d'énergie des pics Auger qui ont été publiées.

Si l'on fait abstraction des électrons caractéristiques de l'argon, les résultats rassemblés sont dûs à deux équipes de recherche.

Lorsque la comparaison est possible, on peut noter que nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés récemment par VIARIS (1972). L'auteur explique les valeurs plus faibles obtenues précédemment dans cette équipe (HENNEQUIN, 1967), par un décalage de l'origine des énergies.

Nous avons pu étendre nos recherches dans ce domaine, à d'autres éléments de la troisième ligne (P et S) et de nombreux métaux et semi-conducteurs de la quatrième ligne du tableau périodique. Le rendement Auger de ces éléments étant beaucoup plus faible, leur étude exige une plus grande sensibilité de détection.

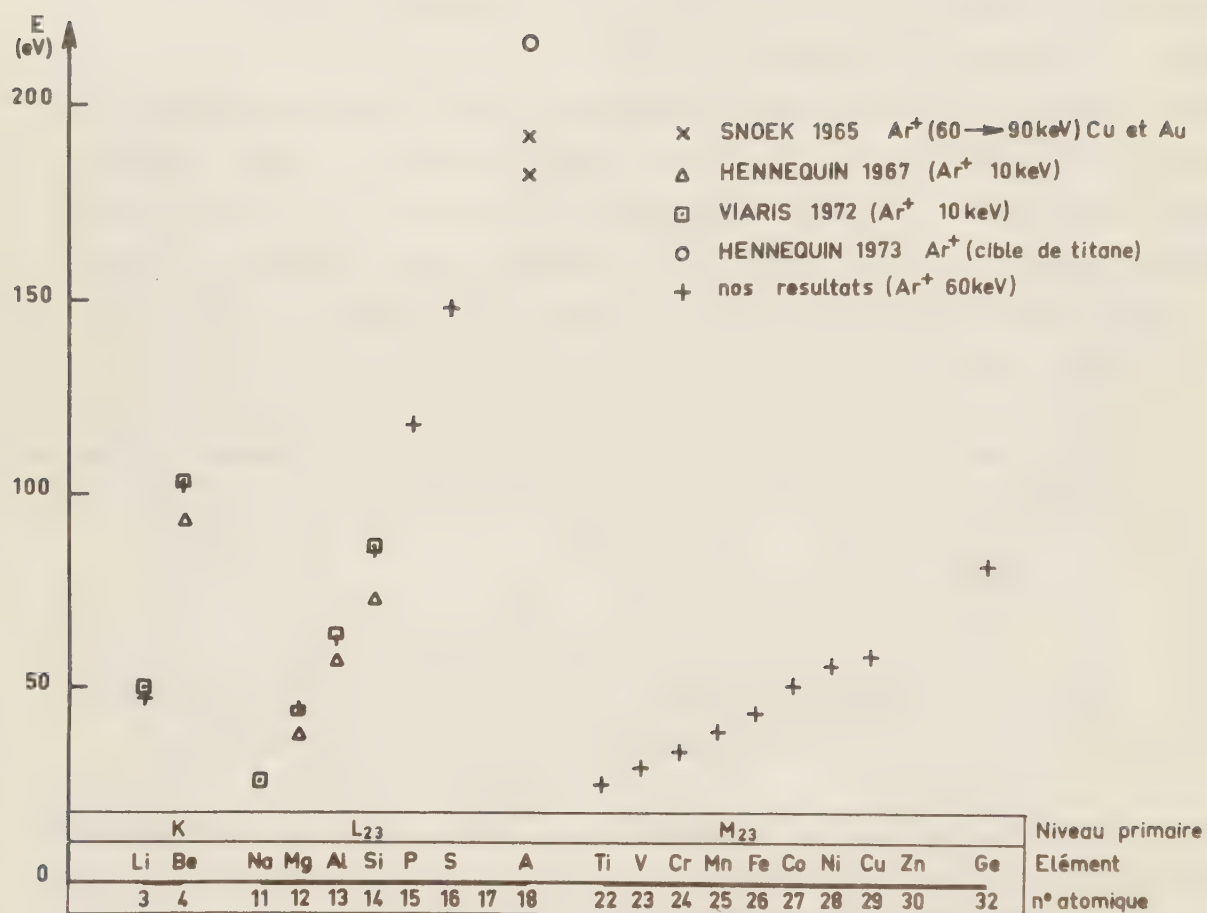


Figure III-28

Energie des pics Auger intenses, par bombardement ionique, en fonction du numéro atomique.

III. 1. 6. -DIAGRAMMES DE CORRELATION ET EMISSION AUGER SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE

Comme le montre l'ensemble des résultats expérimentaux, la quantité d'électrons Auger est très différente selon les éléments bombardés. Etant donné que pour les couches concernées le taux de fluorescence n'intervient pas, nous avons attribué cette variation de rendement Auger aux différentes possibilités de création de trous .

Les diagrammes de corrélation donnant les possibilités de promotion des électrons dans le cas d'un choc entre deux atomes (Chapitre I), sont valables en toute rigueur pour des atomes libres (gaz). Toutefois, ces diagrammes semblent rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux obtenus pour des collisions ion-solide.

Au cours de ces chocs, des processus élastiques et inélastiques peuvent se produire ; le premier est responsable du déplacement de l'atome "vu comme un tout", le second est à l'origine des ionisations et excitations de l'atome choqué. Les atomes déplacés (atomes de recul) peuvent avoir une énergie suffisante pour provoquer des processus identiques. Ainsi, la promotion d'un électron à partir d'un niveau profond pourra avoir lieu, soit au cours d'une collision ion - atome, soit au cours d'un choc atome - atome. Les diagrammes dissymétriques dans le premier cas et symétriques dans le second donneront les possibilités de création de trous. La figure III-29 donne un exemple de ces deux types de diagrammes dans le cas d'une cible de magnésium bombardée par des ions argon.

Quel que soit le type de diagramme considéré, (symétrique ou dissymétrique) les trous sont créés dans les mêmes niveaux (2p et 2s dans l'exemple choisi) mais le nombre d'orbitales intervenant dans la promotion est différent. Ceci est valable pour tous les éléments légers que nous avons étudiés. Le tableau XIV résume les prévisions de créations de trous dans le cas des deux types de collisions et la comparaison est effectuée à partir du nombre d'orbitales impliquées dans des couplages radiaux. Nous n'avons pas noté le nombre de couplages rotationnels qui, dans les deux types de diagrammes est sensiblement le même. Les rendements Auger expérimentaux obtenus ont été comparés aux différentes possibilités de création de trous prévues par les diagrammes de corrélation.

Si l'on considère les collisions dissymétriques, les éléments Mg, Al et Si sont les seuls comportant deux orbitales couplées ($2p\sigma$ et $2p\pi$) dans la col-

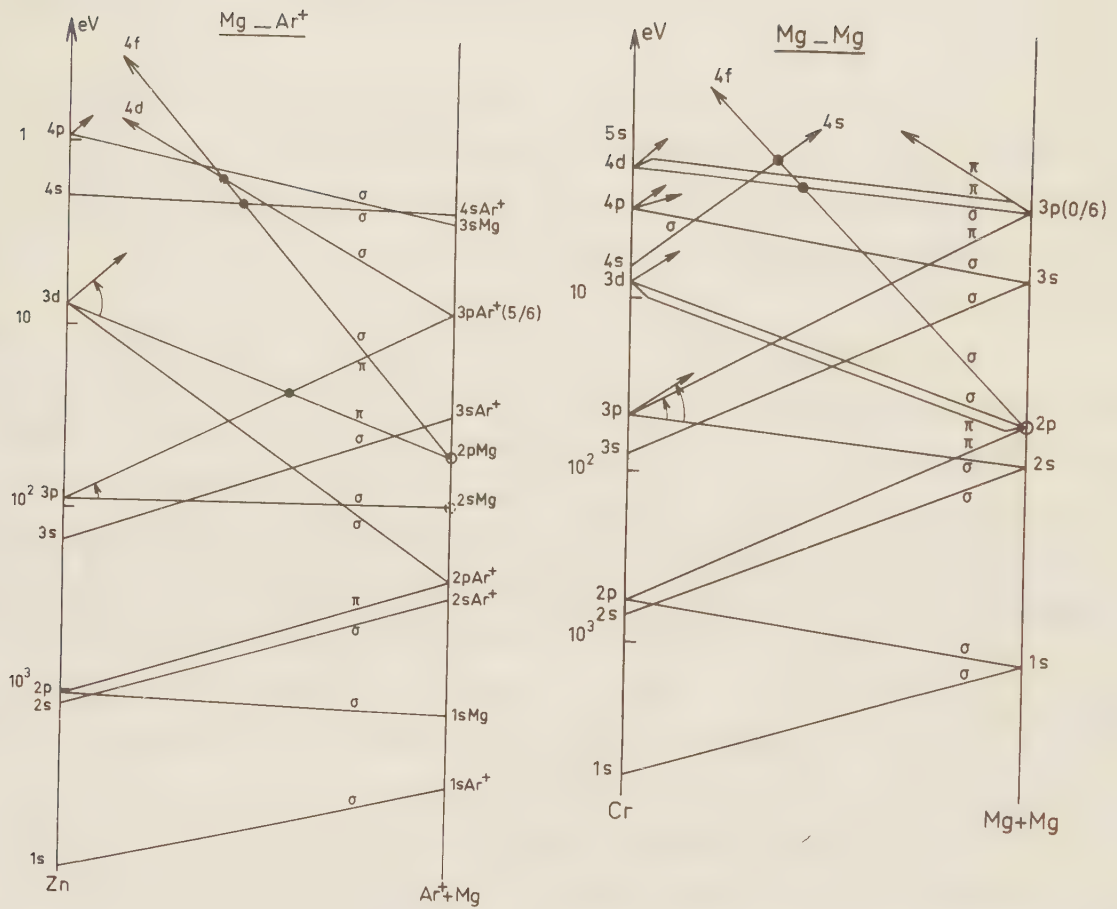


Figure III-29

Diagrammes de corrélation

- a) dissymétrique argon - magnésium
- b) symétrique magnésium - magnésium.

Niveau du trou		1s		2p		3p	
Eléments		Be	C (2)	Mg, Al, Si	P, S	Ti → Cu	Ge
Nombre d'orbitales (1) couplées (couplages radiaux)	collisions avec Ar^+	1	0	2	1	1	0 (3)
	collisions symétriques	0	1	1	2	1	1
Rendement Auger expérimental (4)		$5 \cdot 10^{-3}$	non détecté	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-3} à 10^{-4}	$< 10^{-4}$

Tableau XIV

- (1) une orbitale couplée plusieurs fois est comptée 1
- (2) il n'y a pas de couplages rotationnels pour cet élément quelque soit le type de diagramme. Dans la collision symétrique, un couplage radial intermédiaire est nécessaire pour créer le trou en 1 s
- (3) un couplage rotationnel intervient pour 3 p σ^-
- (4) rapport de la quantité d'électrons Auger à la quantité d'électrons secondaires.

lision argon-cible ; notons que, dans nos résultats, ces éléments présentent le rendement Auger le plus élevé ($\sim 10^{-2}$).

Les éléments Li, Be, P, S, Ti et Cu, pour lesquels une seule orbitale est couplée, ont un rendement plus faible que les précédents, ce rendement étant sensiblement le même pour tous ($\sim 10^{-3}$). Dans le cas du carbone et du germanium ne présentant aucun couplage radial, nous attribuons la différence de rendement Auger observée (non détecté pour C, $< 10^{-4}$ pour Ge) à l'absence ou à la présence de couplages rotationnels. Le carbone est en effet le seul élément pour lequel il n'existe aucun couplage rotationnel (Figure III-30).

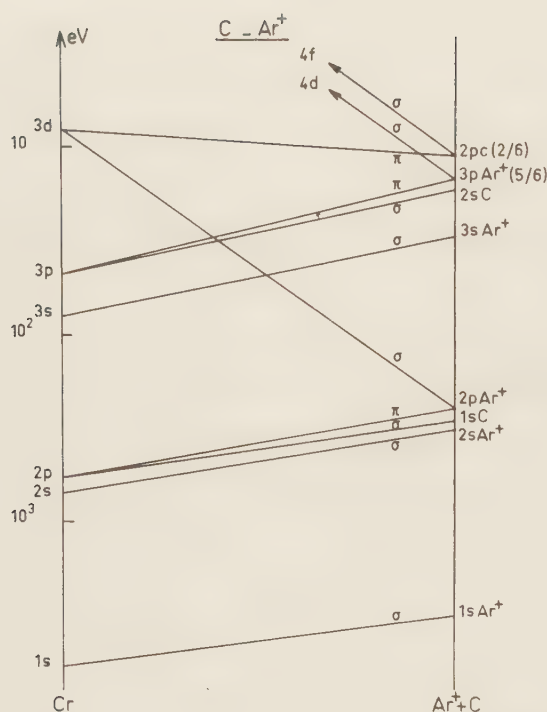


Figure III-30

Diagramme de corrélation
argon - carbone.

Si l'on considère les diagrammes correspondants à des collisions symétriques, nous constatons un désaccord entre les résultats expérimentaux et les prévisions de ces diagrammes. Celles-ci donnent des rendements identiques pour Mg, Al, Si, les métaux de transition, le cuivre et le germanium, ce qui n'est pas confirmé expérimentalement. D'autre part, le phosphore et le soufre, bien que présentant le nombre maximum d'orbitales couplées, ne sont pas les éléments présentant le rendement le plus élevé.

Ces considérations semblent indiquer que dans nos conditions expérimentales (Ar^+ de 60 keV), les collisions dissymétriques jouent un rôle prépondérant.

Les résultats obtenus en bombardant du béryllium avec deux types d'ions (Ar^+ et Kr^+) viennent à l'appui de cette hypothèse. En effet, les rendements obtenus dans les deux cas sont essentiellement différents comme le montre la figure III-31.

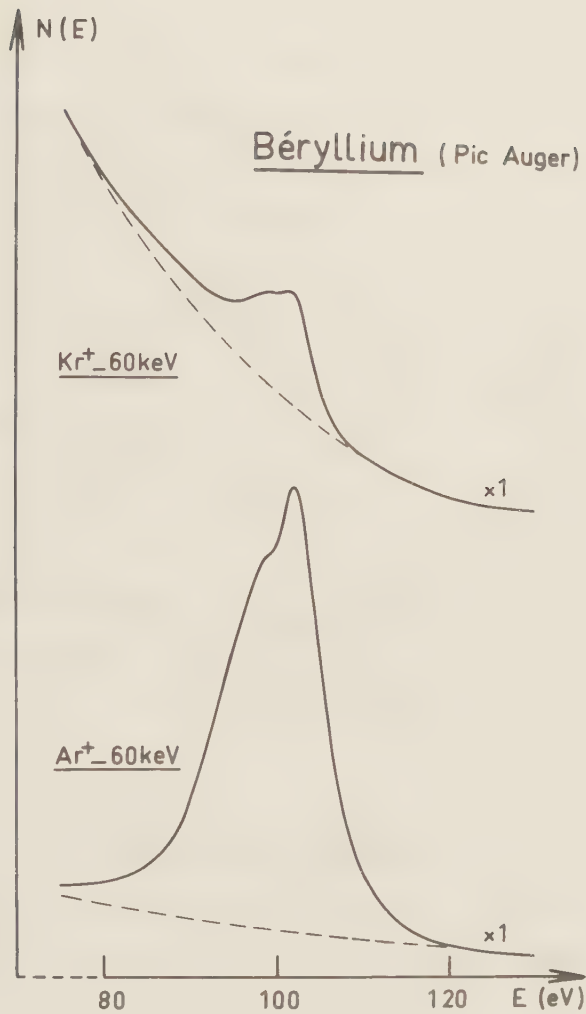


Figure III-31

Spectre Auger du béryllium bombardé par des ions argon et krypton de même énergie.

Ces différences de rendement sont expliquées par les prévisions déduites des diagrammes dissymétriques (Figure III-32). Dans la collision $\text{Ar}^+ - \text{Be}$, le trou sur $1s$ est le résultat d'une promotion directe d'un électron par couplages radial et rotationnels. Par contre, pour créer un trou dans la même couche par bombardement d'ions krypton, un trou intermédiaire ($3d - \text{Kr}^+$) est nécessaire ; la promotion de l'électron $1s$ pourra alors avoir lieu mais uniquement par couplages rotationnels.

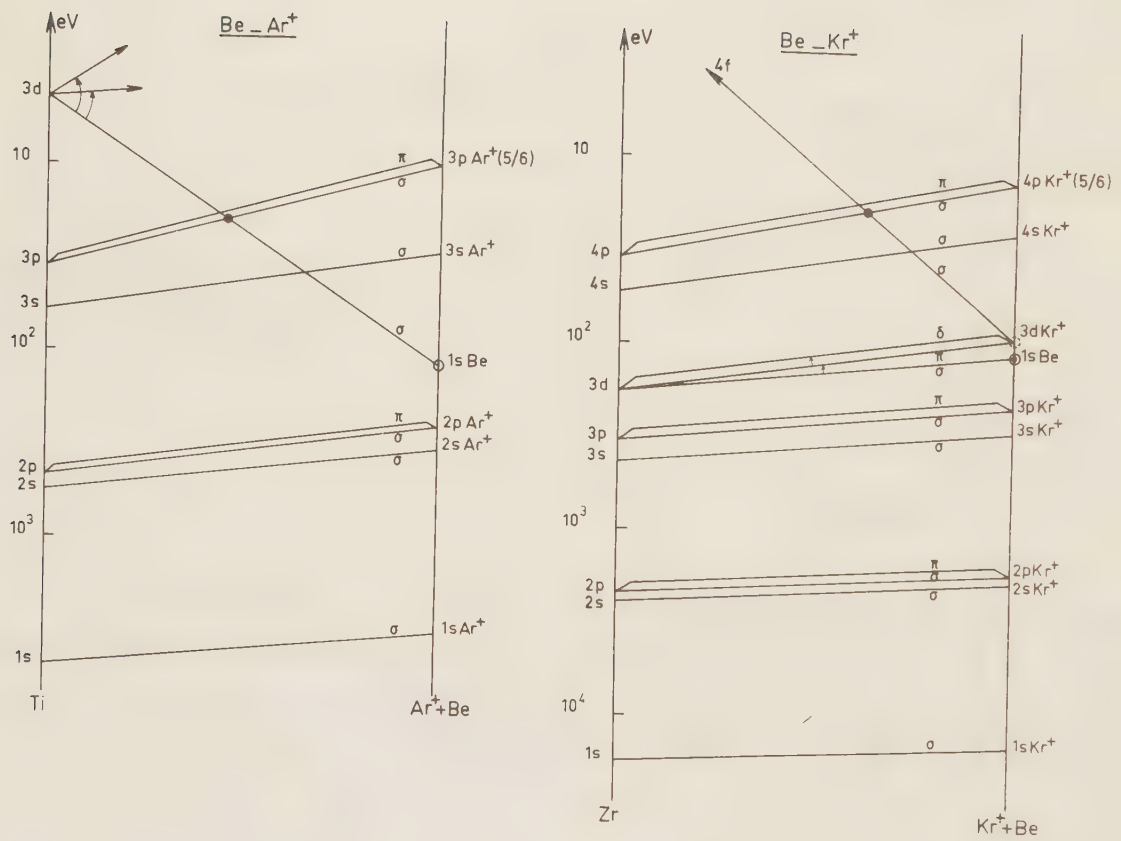


Figure III-32

Diagrammes de corrélation concernant les collisions :

- a) argon - béryllium
- b) krypton - béryllium.

III.2.- PERTES D'ENERGIE CARACTERISTIQUES

Deux types d'excitations peuvent être à l'origine de pertes d'énergie subies par les électrons dans un cristal : excitation collective ou excitation individuelle. Parmi les excitations collectives, il semble que seules les excitations de plasmons soient accessibles à notre analyse ; l'énergie associée à la vibration d'un plasmon (surface ou volume) a une valeur facilement mesurable (~ 10 eV). Les excitations individuelles peuvent être relatives à des transitions faisant intervenir la bande du solide, les niveaux profonds ou les orbitales moléculaires de surface dans le cas de molécules ou atomes adsorbés.

Le plasmon de volume est un type d'oscillation collective ; il est assimilé à une quasi-particule d'énergie $\hbar\omega_p$ et de faible durée de vie ($\sim 10^{-15}$ s). La fréquence d'oscillation (ω_p) correspondante, dans l'approximation des électrons libres, s'exprime en fonction de la densité d'électrons libres n :

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m} \right)^{1/2}$$

Les conditions aux limites imposées par la surface du solide donnent naissance à une onde du même type, de fréquence plus faible. Si la constante diélectrique du milieu est ϵ , la fréquence de ces ondes de surface s'exprime par

$$\omega_s = \omega_p / (1 + \epsilon)^{1/2} \quad (\text{STERN, 1960})$$

Ainsi, le plasmon de surface apparaît comme une onde sensible à la contamination et à l'aspect macroscopique (en particulier rugosité) de la surface du solide.

III. 2. 1. PERTES PAR EXCITATION D'UNE COUCHE INTERNE OU D'UNE ORBITALE MOLECULAIRE DE SURFACE

Quelques auteurs ont interprété les pertes relatives au pic élastique électronique et les pertes d'énergie subies par les électrons Auger, en supposant l'excitation d'un électron appartenant à une couche interne ou à une orbitale moléculaire caractéristiques. Selon le modèle de BRUNDLE (1971) l'excitation d'une couche atomique entraîne la promotion d'un de ses électrons vers un niveau libre situé entre le niveau de Fermi et le vide. Cela suppose bien sûr que l'énergie de la particule à l'origine de l'excitation soit supérieure à l'énergie du niveau excité. Ainsi, la courbe de distribution d'énergie comportera du côté basse énergie du pic élastique (ou du pic Auger) une structure caractérisant la densité d'états de l'espace niveau de Fermi - vide. Ce mécanisme est confirmé par les expériences de BISHOP (1970) sur le bore et le carbone. L'auteur observe des pertes $E_p - E_i$ (où E_p est l'énergie du jet électronique primaire, E_i l'énergie d'ionisation de la couche K du bore ou du carbone). L'intensité de ces pertes est sensiblement plus faible que celle des pics Auger correspondant à un trou créé dans la même couche par le même faisceau incident. Un même mécanisme est proposé par ZEHNER (1973) pour interpréter les pertes de 113 eV et 100 eV observées en bombardant du béryllium et du silicium ; ces pertes correspondent à l'excitation du niveau K du béryllium ou L_{23} du silicium.

Ainsi, ces pertes peuvent permettre l'identification d'impuretés présentes à la surface d'un solide ; c'est la spectroscopie par ionisation (I.S.) illustrée par les expériences de GERLACH (1971). Cet auteur met en évidence des impuretés d'oxygène, de carbone (K) et de soufre (L_{23}) déposées sur des supports massifs (V, Pa, Mo) en les identifiant par les pics d'ionisation. Ces pertes correspondent à des électrons ayant migré d'un niveau profond vers l'espace niveau de Fermi - vide (à 1, 2 ou 3 eV au-dessus de E_F) selon l'impureté.

Des pertes d'énergie, dues à l'excitation d'orbitales moléculaires de surface d'un échantillon de nickel recouvert de soufre ou d'azote (STEINRISSER, 1971) sont interprétées par un processus identique. L'électron arraché à une orbitale vient sur des niveaux discrets placés entre E_F et le vide (à 1,3 eV, 3,1 eV et 4,3 eV de E_F , dans le cas du soufre). En étudiant les pertes sur le molybdène propre, GUILLOT (1973) observe des pertes de faible énergie, dues à l'excitation d'un électron à partir de niveaux occupés de la bande de conduction vers trois niveaux discrets situés respectivement au niveau de Fermi, à 1,9 eV au-dessus ou au niveau du vide.

III. 2. 2. - PERTES SUBIES PAR LES ELECTRONS AUGER EMIS SOUS BOMBARDEMENT IONIQUE

Dans les spectres Auger des éléments légers obtenus par bombardement ionique (Mg, Al, Si, P et S), nous avons relevé des pertes ^{*} dont la largeur est sensiblement égale à celle du pic Auger fin. On observe deux pertes intenses d'amplitude (25 % à 5 % du pic Auger) accompagnées de une ou deux autres pertes de même énergie, mais d'amplitude beaucoup plus faible (quelques % des premières). Pour certains éléments, une perte de plus faible énergie que les précédentes peut être relevée, mais son amplitude est toujours très petite.

Les résultats que nous avons obtenus sur les composés et alliages ont montré que les pertes relatives à chaque composant ont la même valeur en énergie que celles observées sur les éléments purs. Ceci réfute l'hypothèse selon laquelle ces pertes seraient dues à l'excitation de plasmons (surface ou volume) qui sont caractéristiques du composé ou de l'alliage (POWELL, 1960). De plus, les valeurs expérimentales sont inférieures aux énergies d'excitation de plasmon de surface ; ces pertes sont également insensibles à tous les paramètres susceptibles de modifier la surface (rugosité, amorphisation, présence d'atomes étrangers adsorbés).

Tenant compte de ces résultats, nous proposons d'interpréter les pertes subies par les électrons Auger (émis sous bombardement ionique) comme étant dues à l'excitation de niveaux extérieurs de l'atome par les électrons Auger lors de leur transport vers la surface (BENAZETH, 1973).

Nous avons porté dans le tableau XV, les valeurs expérimentales de ces pertes et les énergies des niveaux des couches externes. A titre comparatif nous donnons quelques valeurs d'énergie d'excitation de plasmons.

La figure III-33 schématise le processus d'excitation à l'origine de ces pertes (pour Mg, Al et Si). Nous avons représenté sur ce schéma la position des niveaux dans l'atome libre (M_1 , M_{23}) et la position de ces mêmes niveaux déplacés (M_1^* , M_{23}^*), dans l'atome en mouvement. Ces niveaux déplacés ont été déterminés en tenant compte des positions des pics Auger expérimentaux. A partir de ces niveaux, nous avons porté les valeurs expérimentales des pertes. Le niveau d'aboutissement de l'électron promu se situe toujours entre le niveau de Fermi et le vide. ^{**}

* voir figures III-5, III-8, III-10, III-20, III-22.

** Nous avons obtenu des résultats analogues pour le cuivre et le germanium où nous avons relevé des pertes de 8,5 eV (excitation de 3d-Cu) et de 7 eV (excitation de N_{23} - Ge).

Eléments		Mg	Al	Si	P	S
Niveaux(1)	M ₁	7,65	10,62	13,46	16,15	20,20
	M ₂₃		5,99	8,15	10,49	10,36
Pertes expé- rimentales	(2)	4,25	7	10	13	15
			3,25	7	8	6
Plasmons	volume	10,6 (3)	15,3 (3)	17 (4)		
	surface	7,1 (3)	10,3 (3)			

Tableau XV

(1) KRAUSE (1970)

(2) Pertes très intenses

(3) POWELL (1960)

(4) MULARIE (1970).

Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux concernant l'excitation, par bombardement électronique, de niveaux profonds ou d'orbitales moléculaires de surface. Cette explication justifie, en outre, la présence de deux pertes intenses dues aux deux électrons présents sur les couches excitées.

Nous avons vu que, la distribution d'énergie obtenue à partir du composé AlP, bombardé par des ions argon, donne deux spectres Auger nettement séparés, relatifs aux deux composants. Sur chaque spectre on relève des pertes, identiques à celles observées sur l'élément pur ; mais, en outre, sur le spectre de l'aluminium, apparaît un détail supplémentaire à une énergie $\Delta_2 = 13$ eV du pic Auger intense (Figure III-21). Cet écart d'énergie est égal à la valeur d'une perte

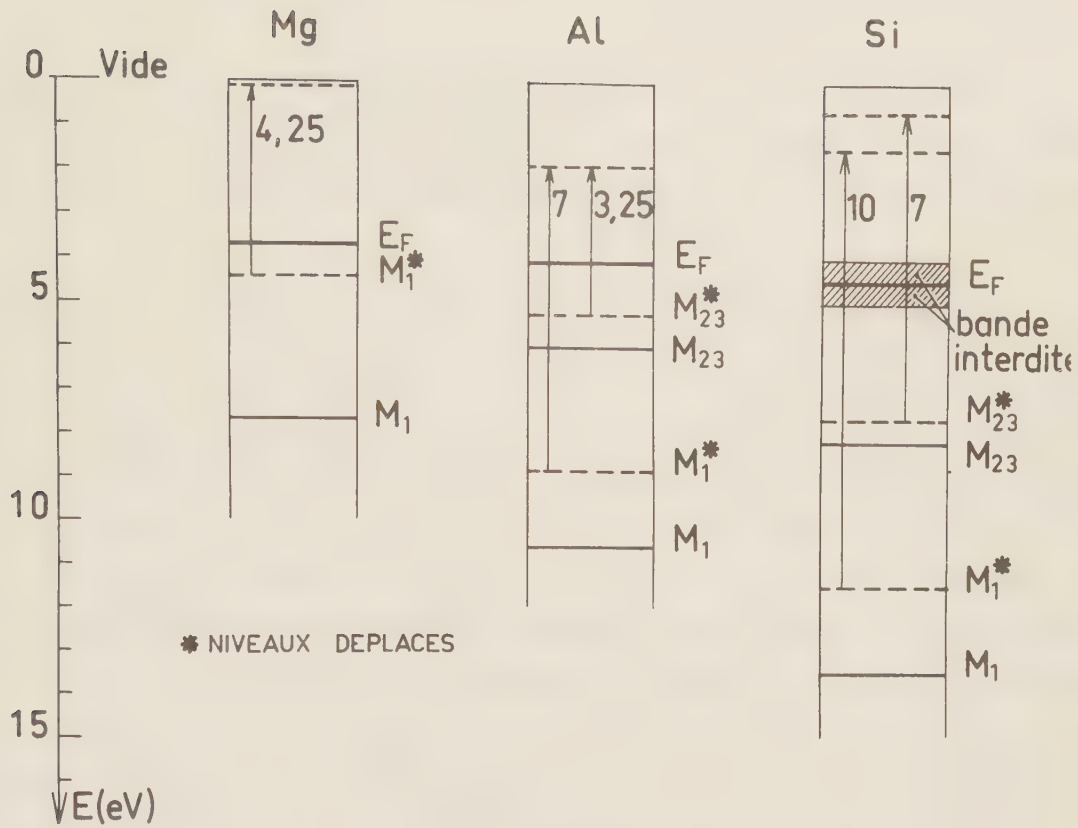


Figure III-33

Pertes par excitation de niveaux déplacés.

correspondant à l'excitation du niveau 3 s du phosphore (pic 3). Par conséquent, nous attribuons ce détail visible sur le spectre de l'aluminium à l'excitation du niveau 3 s du phosphore par les électrons Auger $L_{23}M_1M_{23}$ de l'aluminium. La perte Δ_1 correspondant à l'excitation du niveau 3 p du phosphore, n'apparaît pas sur le spectre de l'aluminium car elle coïncide avec la première perte intense de cet élément.

Ce type de perte "croisée" est un résultat qui confirme l'interprétation que nous avons proposée pour expliquer les pertes subies par les électrons Auger obtenus par bombardement ionique.

III.3.- SCHEMA DES ENERGIES ELECTRONIQUES

Nous avons cherché un modèle permettant d'interpréter les structures des spectres d'énergie Auger obtenus sous bombardement ionique, en particulier la présence de pics fins, en tenant compte des atomes de recul produits par le bombardement.

Lorsqu'un ion de moyenne énergie (quelques dizaines de keV) frappe un solide, il peut provoquer au cours du choc le déplacement d'un atome. L'atome ainsi déplacé, ou atome de recul, est à l'origine d'une cascade de collisions à l'intérieur du solide. La durée de vie de cette cascade est de l'ordre de 10^{-10} secondes pour les métaux. Dans nos conditions expérimentales ($I_0 \sim 100 \mu\text{A}/\text{mm}^2$), il tombe une centaine d'ions sur une maille élémentaire de surface. Pendant que se produit une cascade, il tombe $5 \cdot 10^4$ ions sur 1 mm^2 , soit en moyenne 1 ion pour 10^8 mailles ; ainsi la distance moyenne séparant deux cascades concomitantes est de 10^8 mailles. L'ion incident "voit" donc un réseau non perturbé.

Au cours du choc ion - atome, ou atome - atome, des trous ont pu être créés sur des niveaux liés. La désexcitation par effet Auger pourra intervenir, soit sur un atome en site, soit sur un atome en déplacement. En effet, la durée moyenne de déplacement des premiers atomes de recul est de l'ordre de 10^{-14} secondes, alors que la durée de l'effet Auger est de 10^{-15} secondes. On peut donc penser que la désexcitation Auger sous bombardement ionique reflètera à la fois la présence d'atomes en site et celle d'atomes qui, du fait de leur déplacement, ne font plus partie du réseau.

Pour traduire la localisation de l'effet Auger, sur ces deux types d'atomes, nous devons, d'une part prendre en considération la structure de bande du solide (atomes en site) et, d'autre part, raisonner en termes de niveaux externes quasi-atomiques (atomes en déplacement). L'ensemble de nos résultats expérimentaux s'interprète à partir de ce modèle (Figure III-34).

La présence de pics fins (2eV à mi-hauteur) est relative à des transitions Auger du type $L_{23} M_1 M_{23}$, ayant lieu sur des atomes en déplacement dans lesquels les niveaux extérieurs sont élargis et déplacés (niveaux extérieurs quasi-atomiques). La position de ces pics reste la même dans un élément pur et le même élément faisant partie d'un composé ou d'un alliage. Le déplacement de ces niveaux extérieurs vers le niveau de Fermi est inférieur à 3eV (Tableau XVI) par rapport à la position de ce niveau dans l'atome libre et la largeur est inférieure à 2eV. Ces résultats sont à

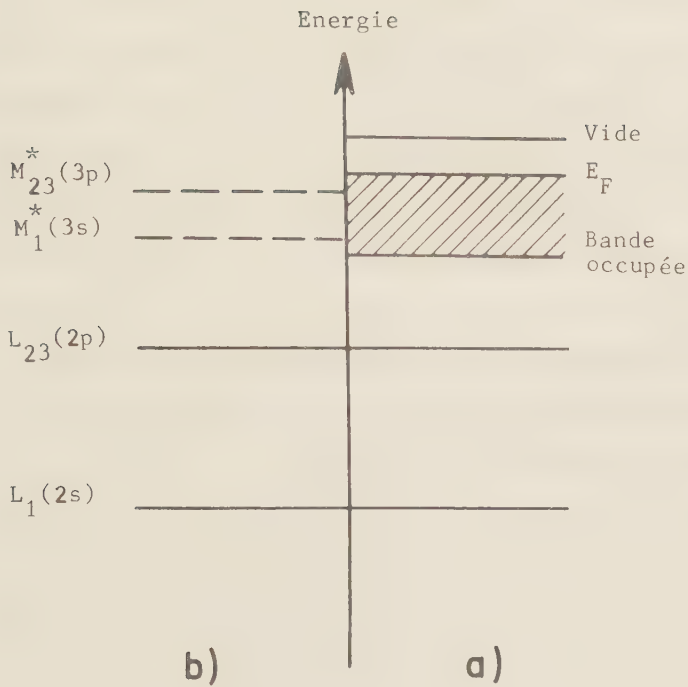


Figure III-34

Structure de bande du solide (a) et niveaux externes quasi-atomiques dans des atomes en déplacement (b).

Eléments Niveaux	Mg	Al	Si	Ti	V (1)	Cr (1)	Mn (1)	Fe (1)	Co (1)	Ni	Cu
M_1	3,25	1,75	2								
M_{23}		0,75	0,5								
M_{45}				1,75	2	0	2,5	2,5	3	2,5	0
N_1				1,75	2	0	2,5	2,5	3	2,5	0

Tableau XVI

(1) Pour ces éléments, nous n'avons observé qu'un seul pic Auger ; nous n'avons donc pas pu déterminer les écarts respectifs sur M_{45} et N_1 ; les valeurs portées sur le tableau supposent des écarts identiques pour les deux niveaux.

rapprocher des observations de HAGSTRUM (1969) concernant le déplacement et l'élargissement des niveaux des atomes d'impuretés adsorbés à la surface d'un solide.

La présence d'une structure large (15 à 25 eV à la base) visible sous les pics fins, s'interprète par des transitions Auger du type $L_{23}VV$, ayant lieu sur des atomes en site et faisant intervenir deux électrons de la bande occupée du solide. Le bord haute énergie de cette structure est toujours en accord avec la valeur calculée du maximum d'énergie $L_{23} - 2\phi$ des électrons Auger $L_{23}VV$. Pour certains éléments, on a pu mettre en évidence un maximum dont la position en énergie correspond à un maximum de la densité d'états. Cependant, ces structures sont peu définies et par conséquent, la contribution du solide est difficile à déterminer.

Le modèle que nous avons proposé permet également d'interpréter les pertes observées comme étant dues à l'excitation de niveaux extérieurs quasi-atomiques. Ces pertes ne peuvent s'interpréter par des excitations de plasmons (surface ou volume) car d'une part, les valeurs sont toujours trop faibles, d'autre part, les résultats obtenus sur les composés et les alliages montrent que ces pertes sont caractéristiques de l'élément et non du composé.

C O N C L U S I O N

Dans ce m é m o i r e , nous avons présenté les résultats concernant les distributions d'énergie des électrons secondaires, émis par des cibles métalliques ou semi-conductrices, soumises à un bombardement ionique de gaz rare (Ar^+) d'énergie moyenne (60 keV). Indépendamment du pic intense de faible énergie situé autour de 2,5 eV, nous avons pu étudier le spectre d'énergie des électrons caractéristiques de l'élément-cible. Ce spectre présente une structure qui a pu être analysée de manière détaillée, en particulier dans le cas des éléments de la 3ème ligne (Mg, Al et Si). Cette structure fait apparaître des électrons issus de différentes transitions Auger et des pertes subies par ces électrons au cours de leur transport vers la surface.

Les transitions Auger sont localisées soit sur des atomes en site, soit sur des atomes en déplacement, ces atomes de recul ayant été créés au cours du choc de l'ion incident avec les atomes du solide. Aussi, outre le niveau profond, la transition mettra en jeu deux électrons de la bande occupée du solide ou deux électrons appartenant à des niveaux extérieurs quasi-atomiques. Notons que le niveau profond peut comporter deux trous et être ainsi déplacé vers des énergies plus élevées. Nous avons mis en évidence des pics correspondant à des transitions Auger faisant intervenir ces niveaux déplacés.

Les diagrammes de corrélation correspondant à des collisions dissymétriques prévoient l'existence de trous sur un ou plusieurs niveaux liés ; les transitions Auger observées expérimentalement sont en accord avec ces prévisions.

Les pertes sont interprétées comme étant dûes à l'excitation, par les électrons Auger, de niveaux extérieurs quasi-atomiques; l'électron excité est promu sur un niveau toujours situé entre le niveau de Fermi et le vide. Ces pertes sont caractéristiques de l'élément bombardé et leur nature semble propre à la spectroscopie Auger sous bombardement ionique. Une étude plus complète des composés et alliages nous permettra de confirmer ce mécanisme.

Le modèle d'interprétation que nous avons proposé pour l'ensemble de nos résultats est basé sur la coexistence de la bande occupée et de niveaux extérieurs quasi-atomiques et fait apparaître l'aspect spécifique des collisions ion-solide. Pour approfondir l'étude de ces collisions, nous nous proposons de compléter, en collaboration avec BENAZETH, les résultats obtenus en étudiant, en particulier, des collisions entre une cible solide et des ions légers. La collision entre un atome et un ion lourd (A_I^+) d'énergie moyenne se traduit par une promotion électronique d'orbitale à orbitale, alors que la création de trous par interaction électromagnétique peut devenir prépondérante dans le cas du bombardement par des ions légers. Pour ce type de collisions, les densités de courant ionique et les coefficients de pulvérisation sont plus faibles ; il est donc indispensable d'améliorer les conditions de pression dans la chambre de mesure pour conserver une surface propre. En outre, les rendements en électrons Auger sont inférieurs à ceux que nous avons observés par bombardement d'ions argon ; nous serons donc amenés à augmenter la sensibilité de la détection, la résolution et modifier le traitement des spectres, en particulier par la suppression du fond continu.

Etant donné leur libre parcours moyen, les électrons Auger doivent provenir des toutes premières couches du solide. L'étude de l'influence du réseau cristallin sur le rendement total Auger et sur la répartition spatiale des électrons émis peut permettre d'étudier les mécanismes de collision à l'origine de l'émission, les phénomènes de transport et de préciser la profondeur d'émission des électrons Auger. Cette étude est actuellement en cours dans notre groupe de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- G. AITA and T. SUGUWA - Journal of Physics of Society of Japon, 27 (1969) 167
- G.F. AMELIO - Surface Science, 22 (1970) 301
- U. A. ARIFOV - Interaction of Atomic Particules with a Solid Surface c/b
New-York, 1969
- Y. BAER and G. BUSCH - Phys. Rev. Letters 30 (1973) 280
- E.A. BAKULIN, M.M. BREDOV and V.A. VASIL'EV - Soviet Physics Solid States,
13 (1972) 2536
- M. BARAT and W. LICHTEN - Phys. Rev. A6 (1972) 211
- C. BENAZETH, L. VIEL et N. COLOMBIE - Surface Science 32 (1972) 618 -
C.R.Acad. Sc. Paris B276 (1973) 863
- H.E. BISHOP and J.C. RIVIERE - Surface Science 17 (1969) 462 -
Appl. Phys. Letters 16 (1970) 21
- H.E. BISHOP, J.C. RIVIERE and J.P. COAD - Surface Science 24 (1971) 1
- G. BLAISE et G. SLODZIAN - C. R. Acad. Sc. Paris B 271 (1970) 1216
- C. BONNELLE et C. HAGUE - Symposium International de Kiev, 1972
- H.P. BONZEL - Surface Science 27 (1971) 387
- J. BØTTIGER, J.A. DAVIES, P. SIGMUND and K.B. WINTERBON - Rad. Effects 11
(1971) 69
- C.R. BRUNDLE - Surface Science 27 (1971) 681
- E.H. S. BURHOP - The Auger Effect, University Press, Cambridge, 1952
- M. CAILLER et J.P. GANACHAUD - Journal de Physique 33 (1972) 903
- C.C. CHANG - Surface Science 25 (1971) 53
- A.Y. CHO and J.R. ARTHUR - Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1180
- M.F. CHUNG and L.H. JENKINS - Surface Science 22 (1970) 479
- R.E. CLAUSING and D.S. EASTON - Surface Science 36 (1973) 377
- J.P. COAD - Surface Science 30 (1972) 687
- N. COLOMBIE - Thèse, Toulouse, 1964

- N. COLOMBIE, B. FAGOT et Ch. FERT - Rad. Effects 2 (1969) 31
- G. DUFOUR - Thèse 3ème Cycle, Paris, 1970
- D.E. EASTMAN - Phys. Rev. B2 (1970) 2
- B. FAGOT - Thèse, Toulouse, 1966
- U. FANO and W. LICHTEN - Phys. Rev. Letters 14 (1965) 627
- L. FIERMANS and J. VENNIK - Surface Science 24 (1971) 541
- J. FONTBONNE - Thèse 3ème Cycle, Toulouse, 1970
- J.E. FRENKEL - J.E.T.P. SSSR 11 (1941) 706
- J. FRIEDEL - Can. J. Phys. 34 (1956) 1190
- T.E. GALLON - Surface Science 17 (1969) 486
- R.L. GERLACH - J. Vacuum Sc. Techn. 8 (1971) 599
- J.T. GRANT and T.W. HAAS - Surface Science 23 (1970) 347 - Appl. Phys. Letters
16 (1970) 172
- H. GUENNOU - Thèse 3ème Cycle, Paris, 1973
- G. GUILLOT, J. LECANTE et R. RIWAN - Coll. de Phys. et de Chimie des Surfaces,
Brest, 1973
- E.J. McGUIRE and P.D. AUGUSTUS - Sol. Stat. Phys. 4 (1971) L174
- E.J. McGUIRE - Phys. Rev. A3 (1971) 587 - A5 (1972) 1043
- T.W. HAAS, J.T. GRANT and G.J. DOOLEY - J. Appl. Phys. 43 (1972) 1853
- H.D. HAGSTRUM - Phys. Rev. 96 (1954) 336 - 150 (1966) 495
- H.D. HAGSTRUM and G.E. BECKER - Phys. Rev. Letters 22 (1969) 1054
- HANDBOOK OF CHIMISTRY AND PHYSICS - The Chemical Rubber Co (49ème Ed.)
Cleveland, 1968
- W.F. HANSON and E.T. ARAKAWA O.R.N.L. - TM, 3564 (1971)
- L.A. HARRIS - J. Appl. Phys. 39 (1968) 1419
- D.E. HARRISON, C.E. CARLSTON and G.D. MAGNUSON - Phys. Rev. A 139 (1965) 737
- J.F. HENNEQUIN, P. JOYES et R. CASTAING - C.R.Acad.Sc.Paris B265 (1967) 312
- J.F. HENNEQUIN - J. Physique 29 (1968) 1053
- J.F. HENNEQUIN et P. VIARIS DE LESEGNO - C.R.Acad.Sc.Paris B272 (1971) 1259 -
Communication privée (1973)
- S. HUFNER, G.K. WERTHEIM, R.L. COHEN and J.H. WERNICK - Phys. Rev. Letters
28 (1972) 488
- S.V. IZMAILOV - Soviet Physics Solid State 1 (1960) 1415
- L.H. JENKINS and M.F. CHUNG - Surface Science 24 (1971) 125 - 26 (1971) 151 -
33 (1972) 159

- B.A. JOYCE and J.H. NEAVE - Surface Science 27 (1971) 499
- P. JOYES - J. Phys. C (Solid State Physics) 5 (1972) 2192
- P.L. KAPITZA - Phil. Mag. 45 (1923) 989
- M. O. KRAUSE, O.R.N.L. - TM, 2943 (1970)
- L. LEY, S. KOWALCZYK, R. POLLAK and D.A. SHIRLEY - Phys. Rev. Letters 29 (1972) 1088
- H. LOFGREN and L. WALLDEN - Solid State Com. 12 (1973) 19
- F. LOUCHET, L. VIEL, C. BENAZETH, B. FAGOT et N. COLOMBIE - Rad. Effects 14 (1972) 123
- Y.V. MARTYENKO - Soviet Physics Solid State 8 (1966) 515
- J.A.D. MATTHEW and C.M.K. WATTS - Phys. Letters 37 A (1971) 239
- D.B. MEDVED and Y.E. STRAUSSER - Advances in Electronic and Electron Physics Acad. Press (21ème Ed.)
- J. MISCHLER, N. COLOMBIE et J. FERRE - C.R.Acad.Sc.Paris B276 (1973) 381
- W.M. MULARIE and T.W. RUSH - Surface Science 19 (1970) 469
- W.M. MULARIE and W.T. PERIA - Surface Science 26 (1971) 125
- R.G. MUSKET and R.J. FORTNER - Phys. Rev. Letters 26 (1971) 80
- J.P. NEROU -Thèse 3ème Cycle,Toulouse,1970
- P.W. PALMBERG and T.N. RHODIN - J. Appl. Phys. 39 (1968) 2425
- P.W. PALMBERG, G.K. BOHN and J.C. TRACY - Appl. Phys. Letters 15 (1969) 254
- E.S. PARILIS and L.M. KISHINEVSKII - Soviet Physics Solid State 3 (1960) 885
- C.J. POWELL and J.B. SWAN -Phys. Rev. 118 (1960) 640
- C.J. POWELL - Austral J. Phys. 13 (1960) 145
- D.T. QUINTO and W.D. ROBERTSON - Surface Science 27 (1971) 645
- D.T. QUINTO, V.S. SUNDARAM and W.D. ROBERTSON -Surface Science 28 (1971) 504
- M. SALMERON and A.M. BARO -Surface Science 29 (1972) 300
- M.P. SEAH - Surface Science 17 (1969) 132
- D.M. SEIB and W.E. SPICER - Phys. Rev. B2 (1970) 1676
- C. SENEMAUD - Journal de Physique 32 (1971) 89
- C. SENEMAUD et C. HAGUE - Journal de Physique C4 32 (1971) 193
- K. SIEGBAHN - E.S.C.A.,Uppsala,1967
- F.T. SMITH -Phys. Rev. 179 (1969) 111
- C.SNOEK, R. GEBALLE, W.F. VAN DER WEG, P.K. ROL and D.J. BIERMAN - Physica 31 (1965) 1553

- B. SONNTAG, R. HAENSEL, C. KUNS - Solid State Com. 7 (1969) 597
- F. STEINRISSER and E. N. SICKAFUS - Phys. Rev. Letters 27 (1971) 992
- E. A. STERN and R. A. FERREL - Phys. Rev. 120 (1960) 130
- E. J. STERNGLASS - Phys. Rev. 108 (1957) 1
- M. SULEMAN and E. B. PATTINSON - J. Phys. F. : Mét. Phys. 1 (1971) L21 -
1 (1971) L24 - Surface Science 35 (1973) 75
- N. J. TAYLOR - Rev. Scient. Inst. 40 (1969) 792 - Surface Science 15 (1969) 169
17 (1969) 466
- L. N. THARP and E. J. SCHEIBNER - J. Appl. Phys. 38 (1967) 3320
- M. F. THORPE and D. WEAIRE - Phys. Rev. Letters 27 (1971) 1581
- J. C. TRACY - Auger Electron Spectroscopy for Surface Analysis - Summer School Nato
Gand, 1972
- P. VIARIS DE LESEGNO, P. JOYES et J. F. HENNEQUIN - C. R. Acad. Sc. Paris B 275
(1972) 93
- L. VIEL, N. COLOMBIE, B. FAGOT et Ch. FERT - C. R. Acad. Sc. Paris B 271 (1970) 239
- L. VIEL, N. COLOMBIE et B. FAGOT - C. R. Acad. Sc. Paris B 272 (1971) 623
- L. VIEL, C. BENAZETH, B. FAGOT, F. LOUCHET et N. COLOMBIE - C. R. Acad. Sc.
Paris B 273 (1971) 30
- R. E. WEBER and W. T. PERIA - J. Appl. Phys. 38 (1967) 4355
- G. WEICH and E. ZOPF - Journal de Physique C 4 32 (1971) 200
- D. ZEHNER, N. BARBULESCO and L. H. JENKINS - Surface Science 34 (1973) 385

